Ueber
Merkaptancarbonsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Hermann Mengel

aus Frankfurt a. M.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Marburg i. H.
Chr. Schaaf, Spezialdruckerei für Dissertationen.
1913.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 2. Mai 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556031_0068

Allgemeiner Teil.

Die vorliegende Arbeit, die ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Fries ausführte, beschäftigt sich mit Merkaptancarbonsäuren, über die bisher systematische Untersuchungen nicht vorliegen.

Es ist anzunehmen, daß die Stellung der Merkaptangruppe zur Karboxylgruppe das chemische Verhalten der Merkaptansäuren in vielen Beziehungen ähnlich beeinflussen wird, wie dies bei den Oxysäuren die verschiedenartige Stellung der Oxygruppe zum Karboxyl tut.

Ich habe α-, β- und γ-Merkaptansäuren in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Soweit sie vergleichender Natur sind gelten sie hauptsächlich dem Verhalten dieser drei Reihen von Merkaptansäuren bei der erschöpfenden Methylierung und den Eigenschaften der Sulfoxyde, die man aus ihren Methylschwefeläthern gewinnt.

Als Ausgangsmaterial in der Reihe der α-Merkaptansäuren diente die bereits lange bekannte Thioglykolsäure, die α-Merkaptoisovaleriansäure und die α-Merkaptohydrozimmtsäure.

Die Thioglykolsäure, die ich am reinsten nach einem von Klason und Carlson[1]) angegebenen Verfahren aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat gewann, führte ich durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in ihren Methyläther, die Methylthioglykolsäure (I), über, die noch nicht beschrieben ist.

I.

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ S \cdot CH_3 \end{array}$$

Diese Verbindung vermag, wie zu erwarten, ein Molekül Jodmethyl anzulagern unter Bildung eines Sulfoniumjodids. Die Addition erfolgt in der Kälte langsam, rascher im Einschlußrohr in der Wärme. Die Sulfoniumverbindung ließ sich nicht rein erhalten, es bildeten sich stets Perjodide, die das Jod nicht leicht abgeben. Versucht man es durch Erhitzen mit metallischem Quecksilber zu binden, so tritt Spaltung in Trimethylsulfoniumjodid, das als Quecksilberdoppelsalz erhalten wird, und in Kohlensäure ein:

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ S\,(CH_3)_2\,J \end{array} \Longrightarrow (CH_3)_3\,SJ + CO_2$$

Die gleiche Spaltung erfolgt auch bei der Methylierung der Methylthioglykolsäure in der Wärme in erheblichem Maße.

Durch Einwirkung von Methylsulfid auf Chlor- bezw. Bromessigsäure haben bereits vor langer Zeit Letts und Brown[2]) das Methylsulfoniumchlorid und das Bromid der Methylthioglykolsäure erhalten und daraus

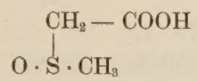
1) B. 39, 732 (06).
2) J. 1878, 681.

die freie Base[1]), die ihnen dann auch das schwefelsaure Salz lieferte. Die Darstellung des reinen Jodids ist ihnen auch nicht gelungen.

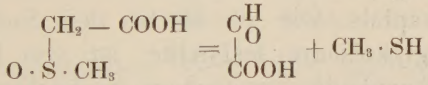
Beim Erhitzen des Sulfats hat Letts die gleiche Spaltung beobachtet, wie ich beim Jodid.

Oxydiert man die Methylthioglykolsäure mit 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung, so entsteht ihr Sulfoxyd (II).

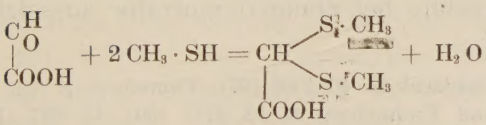
II.



Dieses Sulfoxyd erleidet beim Erhitzen oder schon beim Eindampfen mit Wasser, falls eine Spur Säure zugegen ist, eine eigenartige Umwandlung. Man erhält eine Merkaptalsäure, die Dimethyldithioessigsäure (III). Ihre Bildung ist so zu erklären, daß das Sulfoxyd sich zunächst spaltet in Glyoxylsäure und Methylmerkaptan. Diese Spaltungsprodukte reagieren dann aufeinander unter Bildung der Dimethyldithioessigsäure, wobei ein Molekül Glyoxylsäure unverändert bleibt:



III.



1) Sie bezeichnen diese als Dimethylthetin und dementsprechend ihre Salze als Dimethylthetinchlorid, -bromid, -sulfat etc.

Zu dem gleichen Endprodukt gelangte ich, wenn ich die Methylthioglykolsäure mit Brom behandelte (2 Mol.) und das entstandene Dibromid mit Wasser eindampfte.

Hierbei entsteht aus dem Bromid in bekannter Weise[1]) zunächst das Sulfoxyd:

das dann in der oben ausgeführten Weise weiter reagiert.

Solche Umwandlungen von Sulfoxyden in Aldehyde und Merkaptane sind bereits mehrfach beobachtet worden. Smythe[2]) fand, daß Benzylsulfoxyd durch trockenes Salzsäuregas in Benzaldehyd und Benzylmerkaptan gespalten wird. Pummerer[3]) stellte ein gleiches Verhalten für die Phenylsulfoxyessigsäure fest, wenn er sie mit verdünnten Mineralsäuren verkochte, mit Wasser eindampfte oder für sich erhitzte. Auch die Reaktion der Spaltungsprodukte untereinander unter Bildung eines Merkaptals, wie ich sie bei dem Sulfoxyd der Methylthioglykolsäure feststellte, ist von Pummerer bei der Phenylsulfoxyessigsäure beobachtet worden, wenn er sie längere Zeit der Einwirkung 50-proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur aussetzte.

---

1) Hantzsch B. 40, 1508 (07); Pummerer B. 42, 2282 (09); Zincke und Frohneberg B. 42, 2721 (09), 43, 837 (10); Fries und Vogt A. 381, 340 (11) u. a.

2) Soc. 93, 349 (09).

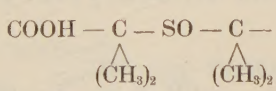
3) B. 42, 2282 (09); 43, 1401 (10).

Neuerdings hat Hilditch[1]) auch für das Diisoamylsulfoxyd und das Sulfoxyd der Thiodiglykolsäure eine Spaltbarkeit im obigen Sinne festgestellt.

Nach Pummerer ist diese eigenartige Sulfoxydspaltung durch eine Art Tautomerie der Sulfoxyde im Sinne der allgemeinen Gleichung

zu erklären. Doch hat die Hydroxylform nur die Bedeutung eines beim Zerfall intermediär entstehenden Zwischengliedes; sie konnte bisher nicht isoliert werden.

Ist diese Annahme richtig, so dürfen nur solche Sulfoxyde diese Spaltungsreaktion geben, die ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zur Sulfoxydgruppe besitzen. Solche mit benachbartem tertiärem Kohlenstoff dürfen die Reaktion nicht zeigen. In der Tat ist nach Hilditch *α*-Thionyldiisobuttersäure



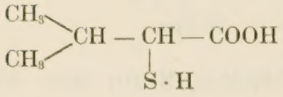
in der angegebenen Weise nicht spaltbar. Für Sulfoxyde mit benachbartem sekundärem Kohlenstoff liegen bisher keine Beispiele vor. Ich habe in dieser Hinsicht durch die Untersuchung der Methylsulfoxyde der *α*-Merkaptoisovaleriansäure und der *α*-Merkaptohydrozimmtsäure die Reihe der Beobachtungen ergänzt. Der Befund entspricht den oben gemachten Voraussetzungen.

---

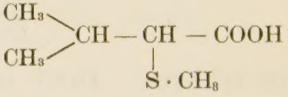
1) B. 44, 3583 (11).

Die eben genannte α-Merkaptoisovaleriansäure (IV) gewann ich aus α-Bromisovaleriansäure und Natriumdisulfid durch nachfolgende Reduktion der so zuerst entstehenden Disulfidsäure. Ihr Methyläther (V) wurde in bekannter Weise mit Dimethylsulfat erhalten.

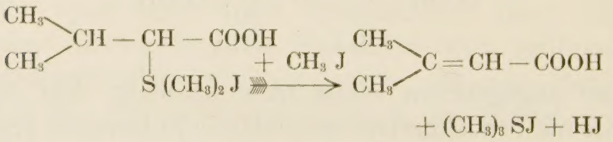
IV.



V.



Die weitere Einwirkung von Jodmethyl in der Wärme auf den Thioäther führt auch hier wieder unzweifelhaft zu einem Sulfoniumjodid, das sich jedoch ebenfalls nicht erhalten ließ, da es mit dem überschüssigen Jodmethyl weiter reagiert. Es tritt wieder Spaltung ein, aber in anderer Weise wie bei dem Methylsulfoniumjodid der Methylthioglykolsäure. Kohlensäure wird nicht frei. Es entsteht vielmehr Trimethylsulfoniumjodid und eine α-β-ungesättigte Säure, die Dimethylacrylsäure:



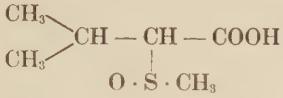
Man sieht, daß das Trimethylsulfoniumjodid nicht direkt gebildet wird, sondern erst durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf das eigentliche zweite Spaltstück $(CH_3)_2SJH$, wobei Jodwasserstoff frei wird.

Dieser Vorgang ist bis zu einem gewissen Grade vergleichbar der Hofmannschen Umwandlung primärer

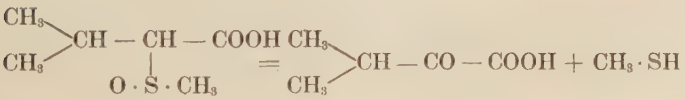
Amine in ungesättigte Verbindungen durch erschöpfende Methylierung. Jedoch tritt dort die Spaltung durchaus nicht so leicht ein wie hier bei der Sulfoniumverbindung, sie erfolgt erst durch Behandlung des Ammoniumsalzes mit Alkalien.

Die Oxydation der α-Methylmerkaptoisovaleriansäure mit Perhydrol in Eisessiglösung führte zu einem gut charakterisierten Sulfoxyd (VI).

VI.



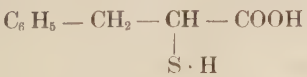
Dieses erleidet, mit verdünnten Mineralsäuren verkocht, eine Spaltung, die der beim Sulfoxyd der Methylthioglykolsäure beobachteten vollkommen analog ist. Als Spaltungsprodukte erhielt ich eine Ketonsäure, die Dimethylbrenztraubensäure, die mit Hilfe ihres Phenylhydrazons identifiziert wurde, und Methylmerkaptan:



Eine Reaktion der Spaltungsstücke aufeinander unter Bildung einer Merkaptolsäure findet nicht statt.

Als drittes Beispiel für α-Merkaptansäuren wählte ich die α-Merkaptohydrozimmtsäure (VII).

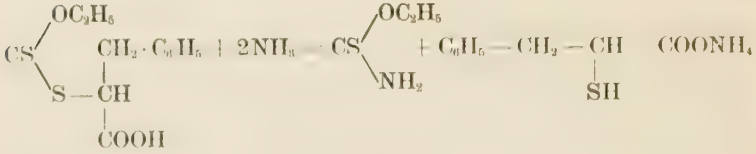
VII.



Ich gewann sie aus der α-Bromhydrozimmtsäure, die mit xanthogensaurem Kalium in das Xanthogenat

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle S - CS - OC_2H_5}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

übergeht, das dann mit konzentriertem Ammoniak gespalten wird in Merkaptohydrozimmtsäure und Xanthogenamid:



Ähnliche Spaltungen sind bereits von Biilmann ausgeführt worden[1]).

Der Methyläther der α-Merkaptohydrozimmtsäure (VIII)

VIII.

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle S \cdot CH_3}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

wurde zunächst auf sein Verhalten gegen Jodmethyl geprüft. Dabei zeigte sich, daß genau wie bei der Methylmerkaptoisovaleriansäure nur in der Wärme im Einschlußrohr Reaktion erfolgt. Auch hier wird das zuerst entstehende Anlagerungsprodukt nicht erhalten. Es erfolgt vielmehr Spaltung des gebildeten Sulfoniumjodids und zwar im selben Sinne wie

1) A. 339, 351.

dort. Es entsteht also eine ungesättigte Säure, Zimmtsäure, und Trimethylsulfoniumjodid:

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle S\cdot(CH_3)_2J}{\overset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{+\,CH_3J} C_6H_5-CH=CH-COOH + (CH_3)_3SJ + HJ$$

Auch das Verhalten des durch Oxydation der α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure gewonnenen Sulfoxyds (IX)

IX.

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle O\cdot S\cdot CH_3}{\overset{|}{CH}}-COOH$$

gegen verdünnte Mineralsäuren in der Wärme ist das gleiche wie bei den bereits betrachteten Beispielen der α-Merkaptansäuren: Es tritt Spaltung ein unter Bildung von Phenylbrenztraubensäure und Methylmerkaptan:

$$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle O\cdot S\cdot CH_3}{\overset{|}{CH}}-COOH = C_6H_5-CH_2-CO-COOH + CH_3\cdot SH$$

Im Anschluß an die α-Merkaptohydrozimmtsäure habe ich auch die β-Merkaptohydrozimmtsäure (X) in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen. Sie stellt das erste Beispiel für eine β-Merkaptansäure dar.

X.

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle SH}{\overset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$

Ich gewann sie wie das α-Isomere nach dem Xanthogenat-Verfahren aus der β-Bromhydrozimmtsäure.

Man hätte erwarten können, daß die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus der β-Merkaptohydrozimmtsäure, in Analogie mit der Wasserabspaltung aus der entsprechenden Oxysäure, leicht erfolgte. Das ist aber nicht der Fall. Erst bei längerem Erhitzen über freier Flamme macht sich eine langsame Schwefelwasserstoffabspaltung bemerkbar.

Leichter tritt dagegen Zerfall, unter Bildung von Zimmtsäure, bei Derivaten der β-Merkaptohydrozimmtsäure ein.

Die in der Reihe der α-Merkaptansäuren beobachtete Spaltung in ungesättigte Säuren und Trimethylsulfoniumjodid bei der erschöpfenden Methylierung, die dort nur in der Wärme merklich rasch erfolgt, tritt hier bereits in der Kälte schnell und vollständig ein. Die Sulfoniumverbindung scheint also gar nicht mehr existenzfähig zu sein.

Schon die Gewinnung des Methylschwefeläthers der β-Merkaptohydrozimmtsäure (XI)

XI.

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle S \cdot CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - COOH$$

macht Schwierigkeiten. Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat in der Kälte tritt stets Zimmtsäure auf. Oft entstand sie ausschließlich, ohne daß die Bedingungen mit Wissen andere gewesen wären.

Die fertige Methylverbindung scheint beständig zu sein. Mit Jodmethyl liefert sie aber auch glatt Trimethylsulfoniumjodid und Zimmtsäure.

Ebensowenig wie die Sulfoniumverbindung dürfte das Sulfoxyd der β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure zu erhalten sein. Wird eine Eisessiglösung dieses Thioäthers mit der berechneten Menge 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte stehen gelassen, so wird die gesamte Methylmerkaptohydrozimmtsäure in Zimmtsäure umgewandelt. Man kann wohl annehmen, daß hierbei zunächst das Sulfoxyd entsteht. Jedoch spaltet es sich sofort im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5-CH(O\cdot S\cdot CH_3)-CH_2-COOH \longrightarrow C_6H_5-CH=CH-COOH + CH_3SOH$$

Das zweite Spaltprodukt, das ein Schwefelhydroxyd vorstellen würde, hat sich nicht als solches fassen lassen, was aber auch nicht zu verwundern ist.

Die Untersuchungen in der Reihe der γ-Merkaptansäuren haben bemerkenswerte Resultate gezeitigt.

Als Beispiel wählte ich die γ-Merkaptovaleriansäure, die auf ganz andere Weise wie die vorher beschriebenen Merkaptansäuren gewonnen wurde:

Auf der Annahme fußend, daß die γ-Merkaptansäuren, von denen bisher kein Vertreter bekannt war, wie die γ-Oxysäuren, unter Abspaltung von Wasser laktonartige Verbindungen, Thiolaktone, bilden werden, die sich mit Alkalien zu den Salzen der Merkaptansäuren aufspalten, versuchte ich zunächst

die Darstellung des γ-Thiovalerolaktons aus dem Valerolakton durch Schwefelung mittels Phosphorpentasulfid. Es gelang mir in der Tat, das Lakton mit Phosphorpentasulfid bei höheren Temperaturen in Reaktion zu bringen. Dabei entstand aber das erwartete Thiolakton nicht ausschließlich, die Umsetzung führt vielmehr zu einem Gemisch von Mono- (XII) und Dithio-γ-Valerolakton (XIII).

XII.

XIII.

Es zeigt sich aber, daß das Dithiolakton beim Verkochen mit konzentrierten wäßrigen Alkalien das doppeltgebundene Schwefelatom gegen Sauerstoff austauscht, so daß sich das Reaktionsprodukt zur Hauptsache in das Monothiolakton verwandelt, das so verhältnismäßig leicht zugängig ist.

Meines Wissens sind derartige rein aliphatische Thiolaktone bisher noch nicht beschrieben. Nur in der aromatischen Reihe kennt man das vom Phtalid sich ableitende Thiophtalid[1]) und das Dithiophtalid[2]):

Das vorliegende Thiolakton zeigt das Verhalten der Laktone. Es wird durch Alkalien zum Salz der γ-Merkaptovaleriansäure aufgespalten:

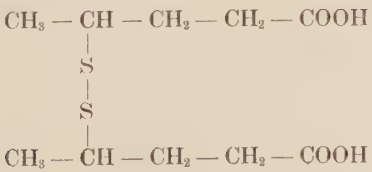
1) Graebe, A. 247, 298.

2) Gabriel und Leupold, B. 31, 2647 (1898).

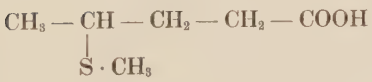
Die Spaltung erfolgt aber nicht so leicht wie bei den Laktonen der Oxysäuren. In Übereinstimmung damit ist die freie Säure weniger beständig wie die entsprechende Oxysäure. Schon beim Ansäuern ihres Alkalisalzes mit verdünnten Säuren tritt rasch wieder Wasserabspaltung unter Bildung des Thiovalerolaktons ein, während die γ-Oxyvaleriansäure erst durch Verkochen mit verdünnten Säuren oder durch Behandlung mit starker Schwefelsäure in ihr Lakton übergeht.

Die freie Säure hat sich darum auch nicht abscheiden lassen. Daß sie in der alkalischen Lösung vorhanden ist, ließ sich auf zweierlei Weise sicher erkennen. Einmal nämlich erfolgt durch den Luftsauerstoff in der alkalischen Lösung Oxydation zu einer Disulfidsäure, der Dithiodivaleriansäure (XIV), und weiterhin führt die Einwirkung von Dimethylsulfat zur γ-Methylmerkaptovaleriansäure (XV).

XIV.

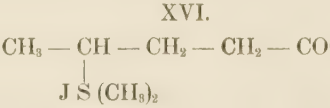


XV.

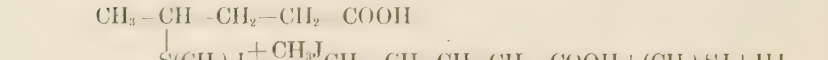


Im Anschluß an die vorangegangenen Untersuchungen prüfte ich das Verhalten der γ-Methylmerkaptovaleriansäure gegen Jodmethyl. Dabei zeigte sich, daß im Gegensatz zur α-Merkaptoisovaleriansäure und -Hydrozimmtsäure schon in der Kälte merklich rasch Anlagerung stattfindet. Es bildet sich das gut charakterisierte Sulfoniumjodid der γ-Methylmerkaptovaleriansäure (XVI).

XVI.



Wird diese Verbindung mit Jodmethyl im Einschlußrohr erwärmt, so spaltet sie sich genau so wie ihre Analogen aus den anderen Reihen. Es entsteht eine β-γ-ungesättigte Säure, wahrscheinlich[1]) die Äthylidenpropionsäure, und Trimethylsulfoniumjodid:

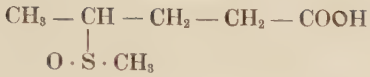


Schließt man γ-Methylmerkaptovaleriansäure unmittelbar mit einem größeren Überschuß von Jodmethyl im Rohr ein und erwärmt längere Zeit, so gehen Bildung und Spaltung des Sulfoniumjodids nebeneinander her, genau so, wie wir dies früher in der α- und β-Reihe beobachtet haben.

Das Sulfoxyd (XVII) der γ-Methylmerkaptovaleriansäure, das wieder durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten wurde, ist, im Gegensatz zu den Sulfoxyden der α-Reihe, gegen kochende Mineralsäuren beständig.

1) Siehe den experimentellen Teil.

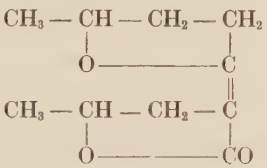
XVII.



Zum Schluß bringe ich noch einige Angaben über das oben erwähnte Dithiovalerolakton.

Im Gegensatz zu dem farblosen Monothiovalerolakton ist die Dithioverbindung orangefarben.

Wie das Valerolakton sich mit Natriumäthylat unter Wasseraustritt zu einem Divalerolakton

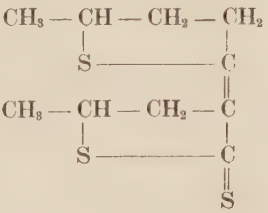


kondensiert[1]), so kondensiert sich Dithiovalerolakton mit Natriummethylat unter Entbindung von Schwefelwasserstoff zu Trithio-di-γ-Valerolakton (XVIII). Die Reaktion erfolgt aber hier viel leichter. Sie verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$2\ C_5 H_8 S_2 = C_{10} H_{14} S_3 + H_2 S$$

Der Verbindung kommt auf Grund dieser Bildungsweise ohne Zweifel die Formel zu:

XVIII.



1) Fittig, A. 256, 126.

Die dem Trithiodivalerolakton zu Grunde liegende methylfreie Verbindung $C_5 H_{10} S_3$, das Trithiodibutolakton, hatten vor längerer Zeit bereits Gabriel und Day[1]) in Händen. Sie hatten es aber auf komplizierte Weise erhalten, nämlich durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf γ-Chlorbutyronitril. Seine Konstitution hatten sie nicht erkannt. Diese ist erst durch F. Weigert[2]) später ermittelt worden. Die Annahme, die Weigert machte, daß bei der Bildung des Trithiodibutolaktons ein dem Dithiovalerolakton entsprechender Zwischenkörper, den er jedoch nicht fassen konnte, auftritt, gewinnt durch meine Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit.

Diese Trithiodilaktone sind durch eine prächtig rote Farbe ausgezeichnet. Wir haben hier den seltenen Fall, daß eine rein aliphatische Verbindung Farbe zeigt, und das einzige bisher bekannt gewordene Beispiel für eine rot gefärbte rein aliphatische Verbindung.

Die Gruppe $S = C - C = C -$ wirkt also stärker chromophor wie die Gruppe $O = C - C = C -$; denn das Divalerolakton ist nur schwach gelb gefärbt.

Ebenso leicht wie das Dithiovalerolakton Selbstkondensation erleidet, tritt es auch mit anderen Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen unter Austritt von Schwefelwasserstoff in Reaktion.

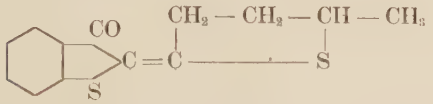
Als Beispiel führe ich die Umsetzung mit Oxythionaphten an, die außerordentlich leicht erfolgt

1) B. 23, 2491 (1890).

2) B. 34, 3386 (01).

unter Bildung einer schön kristallisierenden Verbindung von goldgelber Farbe, der die Formel

XIX.



zukommt.

Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen kann man zusammenfassend sagen, daß in der Tat, wie erwartet wurde, die Stellung der Merkaptangruppe zum Karboxyl das chemische Verhalten der Merkaptansäuren wesentlich beeinflußt. Die Unterschiede, die durch die verschieden große Entfernung dieser beiden typischen Gruppen bedingt werden, sind einmal ähnlicher Art wie die der α-, β- und γ-Oxysäuren. Das zeigt die leichte Umwandlung von Derivaten der β-Merkaptohydrozimmtsäure in die ungesättigte Zimmtsäure und die Anhydrisierung der γ-Merkaptovaleriansäure zu einem Thiolakton. Aber auch unter anderen Gesichtspunkten zeigen sich charakteristische Unterschiede. So ist das Verhalten der Sulfoxyde der Methylthioäther gegen kochende verdünnte Mineralsäuren verschieden: In der α-Reihe tritt Spaltung unter Bildung eines Merkaptans und eines Aldehyds, bezw. Ketons, ein. Das Sulfoxyd der β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure ist unbeständig, es spaltet sich in $CH_3S \cdot OH$ und Zimmtsäure, das γ-Sulfoxyd schließlich erweist sich als nicht spaltbar. Im Gegensatz zu diesen Unterschieden zeigen alle untersuchten Merkaptansäuren, mit Ausnahme der Thioglykolsäure, ein, wenn auch im ein-

zelnen etwas verschiedenes, so doch im Hinblick auf das Endergebnis gleiches Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung. Sie alle spalten sich dabei in eine ungesättigte Säure — bei der die Stelle der Doppelbindung bedingt wird durch die der Merkaptangruppe — und in Trimethylsulfoniumjodid. Man kann diese wichtige Reaktion als eine für Merkaptansäuren allgemein gültige, also typische bezeichnen.

Experimenteller Teil.

A. α-Merkaptansäuren und Derivate.

I. Thioglykolsäure und Derivate.

1. Thioglykolsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ SH \end{array}$$

Den als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen über α-Merkaptansäuren dienende einfachste Vertreter, die Thioglykol- oder Merkaptoessigsäure, gewann ich auf verschiedene Weise, zunächst nach der Methode von Friedländer[1]) durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Natriumdisulfid und Reduktion der entstandenen Dithiodiglykolsäure mit Zink und Salzsäure. Ferner brachte ich das Verfahren von Klason und Carlson[2]) in Anwendung, die auf Monochloressigsäure Kaliumsulfhydrat in großer Verdünnung (zur Vermeidung der Bildung von Thiodiglykolsäure) einwirken lassen und die so direkt entstandene Thioglykolsäure in Form ihres schwer löslichen weißen Bariumsalzes zur Abscheidung

1) M. 28, 250 (07).
2) B. 39, 732 (06).

bringen[1]). Dieses letzte Verfahren liefert sehr reine Säure in guter Ausbeute, während bei dem von Friedländer immer etwas Disulfidsäure nicht reduziert bleibt.

2. Methylthioglykolsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ S - CH_3 \end{array}$$

Zur Überführung der Thioglykolsäure in ihren Methyläther werden 10 g mit 27 g (2 Moleküle) einer 33-prozentigen Natronlauge neutralisiert und diese Lösung des zweifachen Natriumsalzes nach und nach mit 15 g (13,7 g theoretisch) reinem Dimethylsulfat versetzt; dabei wird gut durchgeschüttelt und gekühlt. Man läßt über Nacht stehen, wobei sich das entstandene methylschwefelsaure Natrium aus der konzentrierten Lösung ausscheidet. Nun wird erst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und die in Wasser leicht lösliche Methylthioglykolsäure durch häufiges Ausäthern aus der mit Kochsalz gesättigten Lösung extrahiert. Nach dem Trocknen des Ätherauszuges mit wasserfreiem Natrium-

1) Das Ausfällen dieses Bariumsalzes bereitet einige Schwierigkeiten. Beim längeren Stehen seiner wäßrigen Lösung in der Kälte fiel es nicht aus, auch hatte Anreiben mit einem Glasstabe und Schütteln keinen Zweck. Erst als ich eine Probe mit Alkohol versetzte, den entstandenen weißen Niederschlag abfiltrierte, mit wenig Wasser nachwusch und dann zur gesamten Flüssigkeitsmenge zusetzte, erfolgte die Ausscheidung in kleinen, glitzernden Kriställchen in kurzer Zeit. Das gleiche tritt sofort ein auf Zusatz eines Impfkristalls.

sulfat und Abdestillieren des Äthers wird die ölige Säure der Vakuumdestillation unterworfen. S.-P. $_{15\ mm}$ 115—116°.

0,0972 g Substanz gaben 0,1201 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.

0,1342 g Substanz gaben 0,2966 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_6O_2S$: Mgw: 106,118	Gefunden:
C 33,92	33,70
H 5,70	5,74
S 30,22	30,35

Die Ausbeute beträgt 6 g, entsprechend 50 Prozent der Theorie.

Die Methylthioglykolsäure gleicht in ihren Eigenschaften der Thioglykolsäure, nur ist ihr Geruch schärfer, unangenehm. Sie ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Ihre ammoniakalische Lösung gibt mit Eisenchlorid nicht die intensive Rotviolettfärbung wie die Thioglykolsäure.

3. Sulfoxyd der Methylthioglykolsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_3 - SO \end{array}$$

Die Oxydation der Methylthioglykolsäure zu ihrem Sulfoxyd wurde nach der Hinsbergschen Wasserstoffsuperoxydmethode vorgenommen:

5 g Methylthioglykolsäure werden in etwa 5 ccm Eisessig gelöst und nach und nach unter guter Kühlung 3,5 g (3 g theoretisch) Perhydrol zugefügt. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird etwas Wasser zugesetzt und das überschüssige Wasserstoffsuper-

oxyd durch Schütteln mit pulvrigem Braunstein zerstört. Die filtrierte Lösung des Sulfoxyds wird dann im basischen Vakuumexsikkator eingedunstet und vom Eisessig befreit. Es hinterbleibt eine farblose, syrupdicke, durchsichtige Masse von unangenehmem Geruch, die auch nach längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht fest wird. Sie zeigt die charakteristische Reaktion der Sulfoxyde: Rotbraunfärbung mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung. Der Körper ist sehr zersetzlich und hat sich daher nicht weiter reinigen lassen.

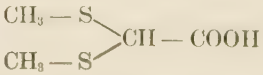
0,1266 g Substanz gaben 0,2478 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_6O_3S$:	Gefunden:
Mgw: 122,118	
S 26,05	26,88

Das Sulfoxyd der Methylthioglykolsäure ist in Wasser leicht, in Äther schwer löslich.

Spaltung des Sulfoxyds der Methylthioglykolsäure.

4. Dimethyldithioessigsäure.



Bei dem Versuch, das oben beschriebene Sulfoxyd der Methylthioglykolsäure durch Destillation im Vakuum zu reinigen, erstarrte die syrupdicke Masse im Destillierkolben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin zeigt sie einen Schmelzpunkt von 76—77°. Sie stellt das Reaktionsprodukt von zwei Molekülen Methylmerkaptan auf ein Molekül Glyoxyl-

säure dar, die durch Umlagerung und Spaltung des Sulfoxyds entstehen.

0,1261 g Substanz gaben 0,1454 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.

0,1076 g Substanz gaben 0,3302 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_8O_2S_2$: Mgw: 152,204	Gefunden:
C 31,54	31,45
H 5,30	5,43
S 42,14	42,14

Die Dimethyldithioessigsäure ist in Wasser leicht löslich, ebenso in Äther. Aus Benzin kristallisiert sie in schönen, weißen, glänzenden Blättchen.

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man Methylthioglykolsäure ohne Lösungsmittel mit 10-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und die so erhaltene wäßrige Lösung des Sulfoxyds auf dem Wasserbad eindampft, oder wenn man nach dem Vorgang von Pummerer[1]) u. d. a. (siehe Einleitung) eine wäßrige Lösung des Sulfoxyds darstellt durch Bromieren von Methylthioglykolsäure in Chloroformlösung (2 Moleküle Br) und Behandeln des ausgefallenen roten Perbromids mit Wasser und dann wie oben eindampft.

5. Einwirkung von Jodmethyl auf Methylthioglykolsäure.

Wie sonst zeigt auch im vorliegenden Falle der sulfidartig gebundene zweiwertige Schwefel der Methylthioglykolsäure das Bestreben, in den vierwertigen Zustand überzugehen: Die Säure vermag

1) B. 42, 2282 (09).

bereits in der Kälte ein Molekül Jodmethyl zu addieren und eine Sulfoniumverbindung zu liefern, die sich jedoch, besonders in der Wärme, leicht spaltet in Kohlensäure und Trimethylsulfoniumjodid.

2 g Methylthioglykolsäure werden in überschüssigem Jodmethyl (4 g) gelöst und in einem kurzen Bombenrohr mehrere Stunden im Wasserbad erwärmt. Zum Nachweis etwa entstandener Kohlensäure zieht man nach dem Erkalten über die Kapillare des Einschmelzrohres einen Gummischlauch, der mit einer Glasröhre verbunden ist, die in Kalkwasser taucht. Alsdann öffnet man das Einschlußrohr durch vorsichtiges Zerbrechen der Kapillaren. Dabei entweicht ein Gas infolge des Überdrucks, das aus dem Kalkwasser beträchtliche Mengen Calciumcarbonat ausscheidet und sich somit als Kohlensäure erweist.

Aus der durch Jodausscheidung rotbraun gefärbten Reaktionsflüssigkeit hat sich eine Kristallmasse abgeschieden. Man saugt diese scharf ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach. Der Körper kristallisiert aus Alkohol in weißen, spießigen Nadeln, die sich bei 215° verflüchtigen, ohne vorher zu schmelzen. In Wasser und verdünntem Alkohol ist er leicht, in Äther schwer löslich.

0,1060 g Substanz gaben 0,0658 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

0,1138 g Substanz gaben 0,1318 g AgJ und 0,1352 g $BaSO_4$.

Berechnet für C_3H_9SJ: Mgw: 204,062	Gefunden:
C 17,64	16,93
H 4,45	4,24
J 62,20	62,61
S 15,72	16,31

Der Körper erweist sich somit als identisch mit dem bekannten Trimethylsulfoniumjodid.

Dunstet man das Filtrat von diesem Trimethylsulfoniumjodid ein, so hinterbleibt eine dickflüssige, jodfarbige Masse, die nach längerem Stehen zu permanganatartigen Kristallen erstarrt. Diese stellen ein Perjodid des Anlagerungsproduktes von Jodmethyl an Methylthioglykolsäure dar.

Bei dem Versuch, dieses Anlagerungsprodukt aus seinen Perjodiden durch Verkochen mit Quecksilber in wäßriger Suspension zu gewinnen, erhielt ich einen Körper, der aus Wasser in dünnen, etwas gelbstichigen Nadeln kristallisiert, aber nicht das erwartete Sulfoniumjodid darstellt, sondern ein Doppelsalz von Trimethylsulfoniumjodid und Quecksilberjodid. Er geht bei 163° scharf unter Braunfärbung in einen halbflüssigen Zustand über und zersetzt sich, etwas höher erwärmt, unter Gasentwicklung:

0,1423 g Substanz gaben 0,1068 g HgS.

Berechnet für $C_3H_9SJ_3Hg$:	Gefunden:
Mgw: 658,5	
Hg 30,46	30,22

Dieses meines Wissens nach nicht bekannte Doppelsalz ist in Alkohol, Äther und kaltem Wasser sehr schwer löslich. Zur Bestätigung seiner Bildungsweise kochte ich eine wäßrige Lösung von Trimethylsulfoniumjodid mit etwas Quecksilber und Jod auf und erhielt dasselbe Produkt. Beim Verkochen der Perjodide mit Quecksilber wird also zunächst wohl das einfache Sulfoniumjodid der Methylthioglykolsäure entstanden sein, doch hat es sich, wie schon vorher

zum Teil im Einschlußrohr, sofort zersetzt unter Bildung von Trimethylsulfoniumjodid. Dieses reagiert dann mit dem entstandenen Quecksilberjodid unter Bildung des beschriebenen Doppelsalzes.

Erfolgt die Einwirkung von Jodmethyl auf Methylthioglykolsäure während mehrerer Tage bei Zimmertemperatur, so erhält man dieselben Endprodukte wie oben beim Erwärmen, doch ist die Menge des gebildeten Trimethylsulfoniumjodids bedeutend geringer. Die Spaltung des zunächst entstandenen Sulfoniumjodids der Methylthioglykolsäure in Kohlensäure und Trimethylsulfoniumjodid tritt also vorzugsweise in der Wärme ein.

II. α-Merkaptoisovaleriansäure und Derivate.

Fernerhin untersuchte ich als Beispiel einer α-Merkaptansäure die α-Merkaptoisovaleriansäure.

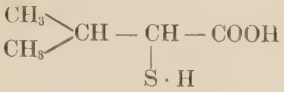
Als Ausgangsmaterial diente die α-Bromisovaleriansäure, die ich nach den Angaben von Schleicher[1]) herstellte, der sie nach Volhards allgemeiner Methode zur Darstellung α-bromsubstituierter Fettsäuren zuerst gewann:

Isovaleriansäure wird in ihr Säurebromid übergeführt, das sich leichter bromieren läßt als die Säure selbst. Das so erhaltene gebromte Säurebromid verseift man mit kochendem Wasser zur α-Bromisovaleriansäure[2]).

1) A. 267, 115.

2) Die angegebenen Ausbeuten konnte ich nicht erhalten.

1. α-Merkaptoisovaleriansäure.



Aus der α-Bromisovaleriansäure versuchte ich nun zunächst, die Merkaptansäure mit Hilfe des Biilmannschen Xanthogenatverfahrens herzustellen, das ich bei der Gewinnung der α-Merkaptohydrozimmtsäure bereits mit Erfolg angewandt habe. Unerwarteterweise trat jedoch keine Reaktion mit xanthogensaurem Kalium ein:

Ein Ansatz von 5 g Bromsäure, mit 14 ccm $^2/_1$ n Sodalösung neutralisiert, und 4 g xanthogensaurem Kalium (in der Sodalösung gelöst) führte nach eintägigem Stehen zum unveränderten Ausgangsmaterial. Auch bei mehrtägigem Einwirken trat keine Reaktion ein. Kurzes Erwärmen hatte die Zersetzung des Xanthogenats zur Folge.

Da also dieser Weg nicht zum Ziel führte, wandte ich in der Folge das bereits zur Darstellung der Thioglykolsäure eingeschlagene Friedländersche Verfahren zur Gewinnung von Merkaptancarbonsäuren an:

20 g Bromisovaleriansäure werden mit 14 g einer 33-prozentigen Natronlauge neutralisiert und zu einer konzentrierten Lösung von Natriumdisulfid gegeben, die man sich herstellt, indem man 13,5 g Natriumsulfid auf dem Wasserbad schmilzt und darin 1,8 g fein gepulverten Schwefel auflöst. Unter starker Erwärmung, so daß Aufsieden stattfindet, tritt Reaktion ein unter Bildung von Disulfidisovaleriansäure. Diese wird, nachdem das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf dem Wasserbad gestanden hat, reduziert.

Die von Friedländer vorgeschriebene Art der Ausführung der Reduktion einer Disulfidsäure zur Merkaptansäure, mit Zink und Salzsäure, führte zu einem Produkt, das die typische Farbreaktion der α-Merkaptansäuren, Violettfärbung der ammoniakalischen Lösung mit Eisenchlorid, gab; jedoch traten dabei, vielleicht nur spurenweise, Nebenprodukte auf von so unangenehmem, penetrantem Geruch, daß ein ferneres Arbeiten damit unterbleiben mußte.

Ich wählte daher eine alkalische Reduktionsmethode, indem ich nach Brand[1]) mit Natriumsulfid und Alkali reduzierte:

Die nach den obigen Angaben gewonnene konzentrierte Lösung des disulfidsauren Natriums wird mit 7—8 g Natriumsulfid und 10—12 ccm 33-proz. Natronlauge versetzt und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde aufgekocht. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Salzsäure stark an, wobei unter Schwefelwasserstoffentwicklung die Merkaptansäure ölig ausfällt. Man nimmt sie mit Äther auf, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Die ätherische Lösung darf nicht zu lange stehen bleiben, da sich in ihr die ohnehin leicht oxydierbare Merkaptansäure besonders schnell in die beständigere Disulfidsäure zurückverwandelt. Die reine Merkaptansäure geht bei einem Druck von 15—20 mm bei etwa 112—118° über.

0,1156 g Substanz gaben 0,2031 g $BaSO_4$.

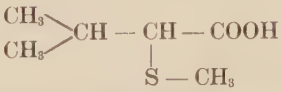
Berechnet für $C_5H_{10}O_2S$:	Gefunden:
Mgw: 134,15	
S 23,92	24,12

1) B. 42, 3463, 3988 (09).

Die Ausbeute ist gering und schwankend. Es hinterbleibt eine dickflüssige Masse im Destillierkolben, die bei kontinuierlich steigenden, weit höheren Temperaturen übergeht und sich in Alkalien mit schöner, kirschroter Farbe löst. Diese verschwindet beim Ansäuern wieder scharf. Beim Behandeln des Öles mit Äther wurde es fest. Es handelt sich anscheins um ein Gemisch verschiedener schwefelhaltiger Körper, das nicht näher untersucht wurde.

Die *α*-Merkaptoisovaleriansäure ist ein farbloses (meist durch Verunreinigungen etwas gelbstichiges) Öl von sehr unangenehmem Geruch. Doch ist dieser nicht so unerträglich wie bei dem durch saure Reduktion gewonnenen Produkt. In Wasser ist die Säure schwer löslich. Mit Eisenchlorid gibt ihre ammoniakalische Lösung die auch bei den übrigen *α*-Merkaptansäuren beobachtete Violettfärbung. Die *α*-Merkaptoisovaleriansäure oxydiert sich an der Luft leicht zur Disulfidsäure. Nach kurzem Stehen an der Luft gibt sie nämlich die erwähnte Farbreaktion nicht mehr.

2. *α*-Methylmerkaptoisovaleriansäure.



Zur Überführung der *α*-Merkaptoisovaleriansäure in ihren Methyläther löst man 5 g in etwa 50 ccm $^2/_1$ n Natronlauge und fügt unter Schütteln und Kühlen allmählich 7 bis 8 g Dimethylsulfat (Überschuß von 50 Prozent) hinzu. Nach mehrstündigem Stehen filtriert man von einem entstandenen flockigen Nieder-

schlag ab und säuert mit verdünnter Salzsäure stark an, wobei sich ein farbloses Öl abscheidet. Man nimmt es mit Äther auf, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum, S.-P. $_{15\ 18\ mm}$ 135 bis 37°, S.-P. $_{25\ mm}$ um 150°. Nach kurzem Stehen in Eis wurde das dickflüssige Öl fest. Die weiße, kristalline Masse ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und konnte daher nicht umkristallisiert werden. Zwecks Reinigung wurde sie auf Ton gestrichen und mit wenig Äther benetzt. Sie schmilzt dann unscharf zwischen 35 und 40°.

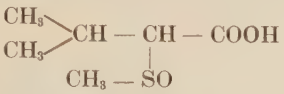
1. 0,1496 g Substanz gaben 0,2301 g $BaSO_4$.
2. 0,1126 g Substanz gaben 0,1747 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2S$:	Gefunden:
Mgw: 148,166	
S 21,65	1. 21,12
	2. 21,30

Die *α*-Methylmerkaptoisovaleriansäure ist in viel Wasser löslich, jedoch nicht leicht. Sie besitzt einen zichorienartigen Geruch, der besonders in der Verdünnung unangenehm wirkt.

Verschiedentlich stellte ich diesen Thioäther auch direkt aus der alkalischen Reduktionsflüssigkeit der Merkaptoisovaleriansäure dar, ohne diese selbst erst zu isolieren. Dann empfiehlt sich ganz besonders die Anwendung eines großen Überschusses von Dimethylsulfat, da dieses zum Teil mit dem bei der Reduktion nicht völlig verbrauchten Natriumsulfid in Reaktion tritt, wobei Methylmerkaptan entsteht. Auch hierbei entstehen außer dem Thioäther der Isovaleriansäure bedeutend höher siedende Produkte.

3. Sulfoxyd der α-Methylmerkaptoisovaleriansäure.



2 g α-Methylmerkaptoisovaleriansäure, die man in 6 ccm Eisessig löst, werden allmählich mit 1,4 g Perhydrol versetzt. Dabei kühlt man mit fließendem Wasser. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird eine Probe der Oxydationslösung mit Wasser verdünnt, wobei jedoch nichts ausfällt. Nun entfernt man das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Schütteln mit Braunsteinpulver, filtriert mehrmals und dampft auf dem Wasserbad ein. Der syrupdicke Rückstand wird durch Anreiben mit Äther schön fest. Er ist in diesem Zustand in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Wasser, sehr leicht löslich, nur in Äther löst er sich, selbst in der Wärme, sehr schwer. Man kristallisiert das so gewonnene Sulfoxyd aus viel Äther um. Es bildet winzige, am Glas sitzende, glitzernde Würfel.

Sm.-P. 123°.

0,1334 g Substanz gaben 0,1890 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{12}O_3S$:	Gefunden:
Mgw: 165,03	
S 19,54	19,45

Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf das Sulfoxyd der α-Methylmerkaptoisovaleriansäure.

Spaltung in Dimethylbrenztraubensäure und Methylmerkaptan.

Mit verdünnten Mineralsäuren erleidet das Sulfoxyd der α-Methylmerkaptoisovaleriansäure in der

Wärme eine ähnliche Spaltung wie das der α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure. Es entsteht dabei Dimethylbrenztraubensäure und Methylmerkaptan:

0,5 g des durch Umkristallisieren aus Äther gereinigten Sulfoxyds werden in 8 bis 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und etwa eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Schon bald macht sich ein intensiver Geruch nach Methylmerkaptan bemerkbar. Die salzsaure Lösung wird nach dem Erkalten gut ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein öliger, wasserlöslicher Rückstand, der, wie zu vermuten, das zweite Spaltungsprodukt darstellt, die Dimethylbrenztraubensäure. Zur Charakterisierung stellt man das Phenylhydrazon her, indem man die kalte, wäßrige Lösung mit einer heißen, wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Dabei entsteht ein schwefelgelber, voluminöser Niederschlag, der nach einiger Zeit abgesaugt und aus verdünntem Alkohol (1 : 1) umkristallisiert wird. Man erhält so das entstandene Phenylhydrazon in langen, etwas schmutzig gelben Nadeln, die bei schnellem Erhitzen bei 135° schmelzen. Franke und Cohn[1]) fanden für das Phenylhydrazon der Dimethylbrenztraubensäure bei schnellem Erhitzen einen Schmelzpunkt von 137°. Somit erweist sich das zweite Spaltungsstück aus dem Sulfoxyd der α-Methylmerkaptoisovaleriansäure in der Tat als Dimethylbrenztraubensäure.

1) M. 19, 522; 20, 886.

4. Einwirkung von Jodmethyl auf α-Methylmerkaptoisovaleriansäure.

Bildung von Dimethylacrylsäure.

Auch die α-Methylmerkaptoisovaleriansäure vermag, Jodmethyl anzulagern, jedoch ebenso wie die α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure merklich nur in der Wärme. Unter dieser Bedingung geht jedoch wie dort Hand in Hand mit der Bildung eines Sulfoniumjodids dessen Spaltung, so daß auch hier seine Isolierung nicht gelingt. Als Endprodukte der Spaltung treten wieder Trimethylsulfoniumjodid und eine α-β-ungesättigte Säure auf, die Dimethylacrylsäure.

5 g erstarrte α-Methylmerkaptoisovaleriansäure werden mit 15 bis 20 g Jodmethyl in einem Bombenrohr eingeschlossen und mehrere Stunden im Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene Kristallmasse abgesaugt und mit absolutem Alkohol gut ausgewaschen, wobei die jodfarbigen, perjodidartigen Anteile in Lösung gehen. Der fast weiße Rückstand besteht aus Trimethylsulfoniumjodid: er verflüchtigt sich oberhalb 215°, ohne zu schmelzen.

Die dunkelrot gefärbte Mutterlauge befreit man zunächst im Kochsalzbad von überschüssigem Jodmethyl und vom absoluten Alkohol; dann wird sie nochmals mit etwas Jodmethyl eingeschlossen und erwärmt zur erschöpfenden Methylierung etwa unverändert gebliebener Reste des Thioäthers. Normalerweise ist alles beim ersten Ansatz methyliert worden. Nun wird das ölige Reaktionsprodukt zur Entfernung des abgeschiedenen Jods mit starker, wäßriger

schwefliger Säure geschüttelt, wenn nötig unter gelindem Erwärmen, bis die Jodfarbe verschwunden ist. Dabei löst sich das farblos werdende Öl zum Teil im Wasser auf. Man entzieht es diesem durch häufiges Ausäthern. Der Auszug wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers unterwirft man den Rückstand der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Dabei gehen zunächst niedrig siedende, esterartige Bestandteile über. Die Fraktion zwischen 190 und 200° wird gesondert aufgefangen; ein geringer Anteil siedet oberhalb 200° und stammt wohl aus Verunreinigungen der schwer ganz rein zu gewinnenden Methylmerkaptoisovaleriansäure. Nach einiger Zeit erstarrt die Fraktion zwischen 190 und 200°, die eine verdünnte Permanganatlösung entfärbt und Schwefel nur spurenweise enthält. Die halbfeste Masse wird auf Ton gestrichen und so getrocknet. Zur Reinigung wird der feste, fast weiße Rückstand mit etwas Äther benetzt. Er schmilzt bei 71 bis 73°. Nach den in der Literatur befindlichen Angaben schmilzt die Dimethylacrylsäure bei 70 bis 71°.

III. α-Merkaptohydrozimmtsäure und Derivate.

Als Ausgangsmaterial für die α-Merkaptohydrozimmtsäure diente die zuerst von E. Fischer dargestellte α-Bromhydrozimmtsäure[1]). Man erhält diese aus Brombenzylmalonsäure durch Ab-

1) B. 37, 3064 (04).

spaltung von Kohlensäure im Vakuum bei höheren Temperaturen. Abweichend von den Angaben E. Fischers stellte ich die Benzylmalonsäure nach Leuchs dar[1]), der durch Anwendung eines Überschusses von einem Molekül malonsaurem Äthyl, das er unverändert wiedergewinnt, die Einführung des Benzylrestes in den Malonester so leitet, daß fast ausschließlich Monobenzylmalonester entsteht (85 Prozent der Theorie), während nach dem alten Verfahren[2]) durch die Bildung großer Mengen von Dibenzylmalonester die Ausbeute an Monoderivat stark herunter gedrückt wird (nur 45 bis 50 Prozent der Theorie).

In der von E. Fischer angegebenen Zeit (½ bis ¾ Stunde, 10—15 mm Druck, 105°) ist nach meiner Beobachtung lange nicht alle Kohlensäure aus der durch Umkristallisieren aus Benzol möglichst gereinigten Brombenzylmalonsäure abgespalten. Ich beobachtete eine zweistündige Gasentwicklung unter den angegebenen Bedingungen.

Im Gegensatz zu E. Fischer, der die α-Bromhydrozimmtsäure erst fest erhielt, nachdem er sie bei sehr geringem Druck (0,2 mm) destillierte und im geschlossenen Gefäß mehrere Tage im Eisschrank stehen ließ[3]), erhielt ich die ölige Säure nach gutem Auswaschen mit Wasser, Aufnehmen mit Äther und Abdunsten des Äthers durch zweitägiges Stehen im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur ohne Destillation fest. Die so fest gewonnene Säure kristallisiert aus Petroläther in schönen, weißen Blättchen. Sm.-P. 49—50°.

---

1) B. 44, 1507 (11).
2) Conrad, A. 204, 174.
3) B. 39, 3999 (06).

Zur Überführung der α-Bromhydrozimmtsäure in die entsprechende Merkaptansäure wandte ich das zuerst von Einar Billmann[1]) zur allgemeinen Darstellung von Merkaptansäuren vorgeschlagene Xanthogenatverfahren an, das reinere Säure liefert als die Friedländersche Methode.

1. Hydrozimmt-α-xanthogenatsäure.

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle S - CS - OC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOH$$

10 g α-Bromhydrozimmtsäure werden mit 24 ccm einer doppeltnormalen Sodalösung neutralisiert und eine konzentrierte Lösung von 7,5—8 g (7 g theoretisch) xanthogensaurem Kalium in 10 ccm Wasser zugefügt. Nun läßt man über Nacht stehen und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an, wobei die entstandene Xanthogenatsäure ölig ausfällt. Sie wird mit wenig Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuumexsikkator aufbewahrt, wobei sie schnell fest wird. Aus Benzin läßt sie sich in warzenförmigen, an der Wand des Gefäßes sitzenden, weißen Kristallagregaten umkristallisieren. Sm.-P. 89 bis 90°.

0,1070 g Substanz gaben 0,1844 g $BaSo_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3S_2$:	Gefunden:
Mgw: 270,252	
S 23,73	23,66

1) A. 339, 351 (05).

Die Ausbeute ist mit der theoretischen fast übereinstimmend.

In Wasser ist die Hydrozimmt-α-Xanthogenatsäure sehr schwer löslich, etwas leichter in Benzin. Sehr leicht löst sie sich in Äther und Benzol.

2. α-Merkaptohydrozimmtsäure.

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle SH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOH$$

Zur Verseifung der Hydrozimmt-α-Xanthogenatsäure wird diese mit überschüssigem 25-prozentigem Ammoniak versetzt und bei Zimmertemperatur 48 Stunden in einem geschlossenen Gefäß stehen gelassen; dann entfernt man das entstandene Xanthogenamid durch mehrmaliges Ausäthern und stumpft das überschüssige Ammoniak mit verdünnter Salzsäure ab. Säuert man schließlich mit konzentrierter Salzsäure stärker an, so fällt die α-Merkaptohydrozimmtsäure unter geringer Schwefelwasserstoffentwicklung ölig aus. Sie wird mit Äther aufgenommen, der Auszug mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und die syrupdicke Säure nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert, wobei sie wasserhell übergeht. S.-P. $_{18\ mm}$ 193—195°.

Die Ausbeute beträgt rund 5 g, entsprechend etwa 70% der Theorie. Ein geringer Teil scheint sich bei der verhältnismäßig hohen Temperatur zu zersetzen.

Die Analysen weisen auf einen starken Wassergehalt hin.

Sofort nach der Vakuumdestillation analysiert, fand sich ein Schwefelgehalt von 14,54 Prozent vor (berechnet 17,61), nach eintägigem Stehen im Vakuumexsikkator ergab die Analyse 15,58 Prozent S. Eine nochmalige Destillation im Vakuum änderte diesen letzten Befund nicht weiter.

0,1076 g Substanz gaben 0,1227 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S$:	Gefunden:
Mgw: 182,15	
S 17,61	15,66

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S + 1\,H_2O$:
Mgw: 200,166
S 16,02

Nach längerem Stehen an der Luft erstarrte die ölige Säure, jedenfalls unter weiterer Wasseraufnahme, durch ihre ganze Masse strahlig kristallin. Sie ließ sich aus Petroläther in schönen, weißen, prismatischen Kristallen umkristallisieren, Sm.-P. 52—53°; im Vakuumexsikkator verflüssigten sich die Kristalle jedoch wieder rasch[1]).

Sowohl der ölige wie der fest gewordene Körper zeigen in gleichem Maße die charakteristische Reaktion der α-Merkaptansäuren: Violettfärbung der ammoniakalischen Lösung mit Eisenchlorid. Der feste-Teil

1) Bei mehreren anderen Versuchen gelang es mir nicht wieder, die Säure auf diese Weise fest zu erhalten. Hand in Hand mit der Wasseraufnahme an der Luft geht nämlich die Oxydation zur Disulfidsäure, die dann verunreinigend den ohnehin tiefen Schmelzpunkt der Merkaptansäure so weit deprimiert, daß keine Kristallisation erfolgt.

ist also nicht etwa durch Oxydation entstandene Disulfidsäure. In Wasser ist die α-Merkaptohydrozimmtsäure sehr schwer löslich. Bei längerem Stehen an der Luft oder in ätherischer Lösung oxydiert sie sich zur α-Disulfid-Hydrozimmtsäure, ohne fest zu werden; sie gibt dann keine Farbreaktion mehr.

3. α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure.

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle S - CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - COOH$$

5 g α-Merkaptohydrozimmtsäure werden mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und unter Umschütteln nach und nach mit 4 g Dimethylsulfat versetzt. Dabei ist zu beachten, daß die Lösung stets alkalisch bleibt; bei starker Erwärmung kühlt man. Nach eintägigem Stehen wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und der ölig ausfallende Methyläther der α-Merkaptohydrozimmtsäure mit wenig Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers und kurzem Stehen des öligen Rückstands im Vakuumexsikkator reibt man mit Benzin an, wobei die Masse bald erstarrt. Man saugt vom Benzin ab und erhält so den Körper schon ziemlich rein. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin — derbe, farblose Kristallagregate, die, aus Würfeln bestehend, an der Wandung des Gefäßes sitzen — zeigt er einen scharfen Schmelzpunkt von 65°.

0,1234 g Substanz gaben 0,1464 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2S$:	Gefunden:
Mgw: 196,166	
S 16,35	16,29

Die *α*-Methylmerkaptohydrozimmtsäure ist schwer löslich in Wasser, etwas leichter in kaltem Benzin; leicht löst sie sich in Äther, Benzol und heißem Benzin. Mit Eisenchlorid gibt ihre ammoniakalische Lösung keine Farbreaktion.

4. Sulfoxyd der *α*-Methylmerkaptohydrozimmtsäure.

$$C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3 - \overset{|}{S}O}{CH} - COOH$$

Zur Oxydation der Methylmerkaptohydrozimmtsäure zum Sulfoxyd werden 2 g in 4 bis 5 ccm Eisessig gelöst und allmählich unter Kühlung 1,2 g Perhydrol (theoretisch 1,17 g) zugefügt.

Nach zwei- bis dreitägigem Stehen wird mit Wasser verdünnt, wobei ein Öl ausfällt, das nach längerem Stehen in der Hauptmenge erstarrt. Diese halbfeste Masse wird zunächst von der essigsauren Lösung abfiltriert; dann saugt man zur Trennung des festen vom flüssig gebliebenen Teil scharf ab und wäscht mit wenig Benzol nach. Den entstandenen festen Körper kristallisiert man aus Wasser oder Benzol um — kleine, weiße, glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 132°.

0,1026 g Substanz gaben 0,1115 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3S$:	Gefunden:
Mgw: 212,166	
S 15,12	14,93

Das Sulfoxyd der α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure ist in kaltem Wasser, Benzol und Äther schwer löslich, leicht in Chloroform, Alkohol und Eisessig. Dazwischen liegt etwa seine Löslichkeit in Benzin. Es bräunt Bromwasserstoff in Eisessiglösung infolge von Bromausscheidung.

5. Einwirkung von Mineralsäuren auf das Sulfoxyd der α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure.

Spaltung in Phenylbrenztraubensäure und Methylmerkaptan.

Verkocht man das eben beschriebene Sulfoxyd kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure, so tritt zunächst Lösung ein, gleichzeitig macht sich ein unangenehmer Geruch nach Methylmerkaptan bemerkbar. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Körper ab, der, abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 153° zeigt. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün. Somit erweist sich die aus dem Sulfoxyd durch Umlagerung und Spaltung entstandene Verbindung als Phenylbrenztraubensäure.

Eine Einwirkung der Spaltkörper aufeinander unter Bildung einer Merkaptolsäure, wie wir sie bei dem Sulfoxyd der Methylthioglykolsäure beobachten konnten, tritt hier nicht ein, wenigstens nicht unter den eingehaltenen Bedingungen.

In geringem Maße geht diese Sulfoxydspaltung auch schon in der Kälte vor sich bei der Oxydation

der α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure in der Eisessiglösung; denn der beim Verdünnen mit Wasser sich ausscheidende und ölig bleibende geringe Teil zeigt, im Gegensatz zu dem mit Benzol ausgewaschenen festen, die erwähnte charakteristische und äußerst empfindliche Farbreaktion der Phenylbrenztraubensäure (diese ist in Benzol leicht löslich). Das Öl besteht hauptsächlich aus nicht oxydierter α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure. Beim Eindampfen der essigsauren Mutterlauge auf dem Wasserbad erhält man einen geringen schmierigen Rückstand, der ebenfalls die Reaktion der Phenylbrenztraubensäure gibt, wenn auch unrein.

6. Einwirkung von Jodmethyl auf α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure.

Bildung von Zimmtsäure.

Die α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure vermag wie die Methylthioglykolsäure, Jodmethyl zu addieren unter Bildung eines Sulfoniumjodids mit vierwertigem Schwefel. Hier tritt jedoch die Anlagerung nur in der Wärme ein. Die entstehende Sulfoniumverbindung ist ebenfalls unbeständig, so daß nur ihre Spaltungsprodukte isoliert werden konnten. Als solche erhält man Trimethylsulfoniumjodid und Zimmtsäure. Man kann die sich hier vollziehende Reaktion vergleichen mit der Hoffmannschen Umwandlung von primären Aminen in ungesättigte Verbindungen.

0,5 g α-Methylmerkaptohydrozimmtsäure werden in einem kurzen Bombenrohr mit 1,5 g Jodmethyl versetzt (drei- bis vierfache berechnete Menge), wobei

vollkommene Lösung eintritt. Nun wird das Rohr zugeschmolzen und vier bis sechs Stunden im kochenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten haben sich aus der Jodmethyllösung schöne, strahlig angeordnete Kristallnadeln ausgeschieden. Sie werden abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Der Körper wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert in Form von weißen, spießigen Nadeln, die sich bei 215° verflüchtigen, ohne vorher zu schmelzen. Sie sind in Äther unlöslich, leicht löslich dagegen in Wasser. Wir haben also das bereits bei der Spaltung des Sulfoniumjodids der Methylthioglykolsäure erhaltene Trimethylsulfoniumjodid in Händen. Es entsteht in diesem Fall nicht direkt, sondern erst durch Einwirkung des eigentlichen Spaltungsproduktes $(CH_3)_2SJH$ auf überschüssiges Jodmethyl, wobei Jodwasserstoff frei wird.

Zur Gewinnung des zweiten Spaltungsstückes wird die Jodmethylmutterlauge eingedunstet und der Rückstand zur Entfernung von abgeschiedenem Jod mit wenig schwefliger Säure gewaschen. Man erhält ein farbloses Öl, das den charakteristischen Geruch des zimmtsauren Methyls aufweist und in Alkalien unlöslich ist. Es wird mit 33-prozentiger Kalilauge verseift. Beim Ansäuern scheidet sich ein Körper in weißen, glänzenden Blättchen fest ab. Man saugt ihn ab und kristallisiert aus Wasser um, Sm.-P. 133°. Die erhaltene Verbindung erweist sich somit als Zimmtsäure. Mischschmelzpunkt mit reiner Zimmtsäure 133°.

B. β-Merkaptansäuren und Derivate.

β-Merkaptohydrozimmtsäure und Derivate.

Als Vertreter einer β-Merkaptansäure diente zu meinen vergleichenden Untersuchungen die leicht zugängliche β-Merkaptohydrozimmtsäure. Ich stellte sie analog der isomeren α-Säure mit Hilfe des Bülmannschen Xanthogenat-Verfahrens aus β-Bromhydrozimmtsäure dar.

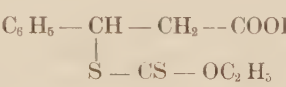
Diese stellt man nach Anschütz[1]) in einfacher Weise her, indem man zimmtsaures Äthyl mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung im zugeschmolzenen Rohr kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, oder nach Fittig[2]), indem man fein gepulverte Zimmtsäure mit einer bei 0° gesättigten wäßrigen Lösung von Bromwasserstoff übergießt, gut durchschüttelt und zwei bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Ich verfuhr so, daß ich je 10 g fein gepulverte Zimmtsäure in einem weiten Bombenrohr mit 15 g Bromwasserstoff in Eisessiglösung (fast die doppelte berechnete Menge) versetzte, zuschmolz und drei bis vier Stunden im kochenden Wasserbad erwärmte. Die beim Erkalten sich ausscheidende Kristallmasse wird abgesaugt und mit der aus der Mutterlauge durch Eindunsten gewonnenen vereint. Man wäscht mit wenig Wasser aus und trocknet im basischen Exsikkator. Zur Reinigung wird aus Chloroform umkristallisiert. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein, 137°. Die Ausbeute ist befriedigend.

1) B. 11, 1221 (1878).

2) A. 195, 131.

Bei der weiteren Verarbeitung der β-Bromhydrozimmtsäure ist ihre leichte Zersetzlichkeit zu berücksichtigen, vor allem bei der Behandlung mit Basen, wobei schon in der Kälte unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure viel Styrol neben wenig Phenylmilchsäure und Zimmtsäure entsteht, so daß keine Salze der Säure bekannt sind.

1. Hydrozimmt-β-xanthogenatsäure.



Zur Überführung der β-Bromhydrozimmtsäure in die entsprechende Xanthogenatsäure wird genau so verfahren, auch bezüglich der Mengenverhältnisse, wie bei der Darstellung des α-Isomeren, nur ist wegen der erwähnten leichten Zersetzlichkeit der β-Bromsäure die Vorsicht zu beachten, daß man die zur Neutralisation nötige Sodalösung gleichzeitig zugibt mit dem xanthogensauren Kalium. Beim Ansäuern dieser Lösung mit verdünnter Salzsäure fällt die Xanthogenatsäure erst ölig aus, wird aber nach kurzem Stehen fest. Sie wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Exsikkator aus Benzin mehrmals umkristallisiert. Dabei bildet sie warzige, an der Wand des Gefäßes haftende Kristallagregate, Sm.-P. 83°.

0,1644 g Substanz gaben 0,2814 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3S_2$:	Gefunden:
Mgw: 270,252	
S 23,73	23,50

In Wasser ist die Hydrozimmt-β-Xanthogenatsäure sehr schwer löslich, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Petroläther löst sie sich leicht.

2. β-Merkaptohydrozimmtsäure.

$$C_6H_5 - CH(SH) - CH_2 - COOH$$

Die Verseifung der Hydrozimmt-β-Xanthogenatsäure wird mit 25-prozentigem Ammoniak vorgenommen (vergl. Verseifung der Hydrozimmt-α-Xanthogenatsäure). Nach dem Entfernen des gebildeten Xanthogenamids durch Ausäthern fällt beim Ansäuern unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein Körper erst ölig aus, wird dann aber fest. Ein Teil scheidet sich beim Erkalten der durch die Neutralisation etwas erwärmten Lösung in Form einer schönen, blendend weißen, zusammenhängenden Kristallmasse ab. Sie wird abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt sie zwischen 108 und 109°. Auch der festgewordene Ölkuchen läßt sich in gleicher Weise aus Wasser umkristallisieren und zeigt denselben Schmelzpunkt. Die Analysen des schönen, reinen Produktes weisen auf einen Wassergehalt hin, wie ich ihn auch bei dem α-Isomeren feststellen konnten:

1. 0,1242 g Substanz gaben 0,1494 g $BaSO_4$.
2. 0,1022 g Substanz gaben 0,1226 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S$:	Gefunden:
Mgw: 182,15	
S 17,61	1. 16,52
	2. 16,47

Berechnet für $C_9H_{10}O_2S + 1 H_2O$:
Mgw: 200,166
S 16,02

Die Ausbeute an reiner Merkaptansäure ist schlecht, daneben entsteht ein in heißem Wasser schwerer löslicher Körper von tieferem Schmelzpunkt, der in Alkalien löslich ist und jedenfalls aus Xanthogenatsäure besteht.

Die β-Merkaptohydrozimmtsäure ist beständiger als die entsprechende Bromsäure. Diese zerfällt, wie bereits erwähnt, nach Fittig[1]) schon beim Neutralisieren mit verdünnter Sodalösung in Kohlensäure, Bromwasserstoff, Styrol, Phenylmilchsäure und Zimmtsäure. Dasselbe tritt ein beim Verkochen mit Wasser. Ein Gleiches konnte bei der Merkaptansäure nicht festgestellt werden. Sie gibt erst hoch über ihren Schmelzpunkt erhitzt Schwefelwasserstoff ab. Die β-Merkaptohydrozimmtsäure ist in Wasser und Benzin schwer löslich, in den meisten anderen Lösungsmitteln dagegen leicht. Im Gegensatz zu den α-Merkaptansäuren zeigt ihre ammoniakalische Lösung keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

3. β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\displaystyle S - CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - COOH \end{array}$$

Zur Gewinnung der β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure werden 5 g Merkaptansäure in 28 ccm doppeltnormaler Sodalösung gelöst und nach und nach unter Schütteln und Kühlen 4 g Dimethylsulfat zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wird die alkalische

---

1) A. 195, 131.

Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich ein Öl abscheidet, das man mit Äther aufnimmt. Nach dem Abdunsten des Äthers wird der Rückstand im Exsikkator bald fest. Der Körper zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt von 60 bis 65°, der auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzin nicht schärfer wird. Aus später zu erörternden Gründen ist die Verbindung nicht rein zu erhalten. Auch sie scheint Wasser zu enthalten; denn nach längerem Aufbewahren im Exsikkator wird sie flüssig.

1. 0,1634 g Substanz gaben 0,1572 g $BaSO_4$.
2. 0,1296 g Substanz gaben 0,1216 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2S$:	Gefunden:
Mgw: 196,166	
S 16,35	1. 13,21
	2. 12,89

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2S + 3H_2O$:
Mgw: 250,214
S 12,82

Die *β*-Methylmerkaptohydrozimmtsäure ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Benzin, woraus sie in weißen, warzigen Kristallagregaten kristallisiert. Auch aus Wasser kann man sie umkristallisieren, doch weniger gut, da sie sich zunächst ölig abscheidet.

Bei mehreren Methylierungsansätzen der *β*-Merkaptohydrozimmtsäure entstand überhaupt kein Methylschwefeläther, sondern unter reichlicher Entwicklung von Methylmerkaptangasen Zimmtsäure, die beim Ansäuern der alkalischen Lösung fest und gleich ziemlich rein ausfiel. Einmal aus Wasser umkristallisiert, zeigt der Körper scharf den Schmelzpunkt der Zimmtsäure (133°) und gibt auch, mit reiner Zimmtsäure gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Er enthält, qualitativ nachgewiesen, keinen Schwefel.

Die Bildung der Zimmtsäure an dieser Stelle ist nur so zu erklären, daß bei Überschuß von Dimethylsulfat, besonders bei geringer Erwärmung infolge ungenügender Kühlung, sich dieses intermediär an die entstandene Methylmerkaptosäure anlagert unter Bildung einer Sulfoniumverbindung. Diese ist unbeständig und zerfällt in Zimmtsäure, Methylmerkaptan und Dimethylsulfat. Diese Erklärung findet eine Stütze in den folgenden Untersuchungen, die die ungemein leichte Spaltbarkeit der Derivate mit vierwertigem Schwefel unter Bildung von Zimmtsäure zeigen, die als α-β = ungesättigte Säure ja das stabilste Glied der ganzen β-Reihe darstellt. Übrigens erklärt diese leicht eintretende Bildung von Zimmtsäure bei der Methylierung der β-Merkaptohydrozimmtsäure auch die Unreinheit des Methylierungsproduktes. Es werden eben neben der Methylmerkaptansäure, wenn diese auch in der Hauptmenge entsteht, immer Spuren von Zimmtsäure verunreinigend mit auftreten, die schwer zu entfernen sind. (Zimmtsäure kristallisiert aus denselben Lösungsmitteln wie die Methylmerkaptansäure).

4. Oxydation von β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

Bildung von Zimmtsäure.

2 g der nach den obigen Angaben dargestellten rohen β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure vom Schmelzpunkt 60 bis 65° werden in 8 ccm Eisessig gelöst und nach und nach unter Kühlung 1,2 g 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd zugefügt. Nach zweitägigem

Stehen wird mit Wasser verdünnt, wobei eine milchige Trübung entsteht. Nach einiger Zeit klärt sich diese unter Abscheidung eines festen Körpers, der abgesaugt wird. Einmal aus Wasser umkristallisiert identifiziert er sich als Zimmtsäure, Sm.-P. 133°, Mischschmelzpunkt mit reiner Zimmtsäure 133°. Das Filtrat wird zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds mit pulvrigem Braunstein geschüttelt, mehrmals filtriert und eingedampft. Den syrupdicken Rückstand von unangenehmem, sauerkrautartigem Geruch behandelt man mit wenig Wasser, wobei er kristallin wird. Der abgesaugte feste Körper erweist sich nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser ebenfalls als Zimmtsäure (Sm.-P. 133°).

Man erhält also im vorliegenden Falle bei der Oxydation der Methylmerkaptansäure nicht, wie zu erwarten, das entsprechende Sulfoxyd, sondern direkt dessen Spaltprodukte, Zimmtsäure und Methylsulfosäure, die wasserlöslich ist. Somit ist das Sulfoxyd der β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure sehr unbeständig, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen, unter denen sein α-Isomeres gut besteht. Die hier beobachtete Spaltung ist ganz anderer Natur wie die bei den Vertretern der α-Sulfoxydsäuren beim Behandeln mit verdünnter Mineralsäure festgestellte, wo eine Ketosäure und Methylmerkaptan entsteht.

5. Einwirkung von Jodmethyl auf β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure.

Bildung von Zimmtsäure.

Die Reaktion von Jodmethyl auf die Methylmerkaptansäure erfolgt hier bedeutend leichter als bei

der isomeren α-Verbindung. Doch kann auch hier nicht das zunächst entstehende Sulfoniumjodid isoliert werden, da es sich bereits in der Kälte aufspaltet unter Bildung von Zimmtsäure.

0,5 g β-Methylmerkaptohydrozimmtsäure werden in überschüssigem Jodmethyl (1,5 g) gelöst und in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt. Nach mehreren Stunden schon beginnt eine kristallinische Abscheidung, die rasch zunimmt. Nach einem Tag etwa werden die weißen, spießigen Kristalle abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Sie verflüchtigen sich bei 215° und erweisen sich somit als das auch in der α-Reihe auftretende eine Spaltungsprodukt eines vorübergehend gebildeten Sulfoniumjodids der Methylmerkaptansäure, das Trimethylsulfoniumjodid.

Zur Gewinnung des zweiten Spaltstückes wird das Filtrat vom Trimethylsulfoniumjodid eingedunstet. Die zurückbleibende dicke Masse ist sodalöslich. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt ein Körper erst ölig aus, wird dann aber fest. Er schmilzt, aus Wasser umkristallisiert, bei 133°. Mit reiner Zimmtsäure gemischt, zeigt er denselben Schmelzpunkt. Er erweist sich somit als Zimmtsäure.

C. γ-Merkaptansäuren und Derivate.

γ-Merkaptovaleriansäure und Derivate.

Bei diesen Untersuchungen arbeitete ich nicht wie in der α- und β-Reihe direkt auf die Merkaptansäure selbst hin, sondern ich suchte, das zugehörige, stabilere Schwefellakton zu erhalten, das sich

voraussichtlich mit Alkalien zu Salzen der Merkaptansäure aufspalten mußte.

Ich ging aus von dem γ-Valerolakton, das zuerst von Bredt, dann von Wolff[1]) durch alkalische Reduktion von Lävulinsäure mit Natriumamalgam hergestellt wurde. Dieses Verfahren ist trotz nachfolgender Abänderungen langwierig und liefert schlechte Ausbeuten. Ich hielt mich daher an eine neuerdings von Alefeld[2]) ausgearbeitete Ausführung der Reduktion, nämlich mit Aluminium in alkalischer Lösung[3]).

Zur Gewinnung des schwefelhaltigen Analogen des γ-Valerolaktons wird dieses mit Phosphorpentasulfid behandelt. Dabei zeigt sich jedoch, daß gleichzeitig ein Produkt entsteht, in dem auch der Karbonylsauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:

In Anteilen von je 10 g versetzt man das nach Alefeld gewonnene γ-Valerolakton in Erlenmeyer-Kolben mit 3 g fein gepulvertem, frisch destilliertem Phosphorpentasulfid. Hierauf erwärmt man im Ölbad an einem Steigrohr bis auf etwa 120°. Bei dieser Temperatur tritt plötzlich unter Aufschäumen und Dunkelrotfärbung Reaktion ein. Nun trägt man möglichst rasch in mehreren Portionen weitere 3 g trockenes Phosphorpentasulfid ein, wobei allemal eine schnell vorübergehende Reaktion erfolgt, während der man umschüttelt. Die Temperatur erhöht man dabei auf

1) A. 208, 106.

2) Dissert., Kiel 1909.

3) Am besten verläuft die Reduktion, wenn man nur so weit kühlt, daß eben kein Überschäumen eintritt. Ich kam so während einer Reduktion von eintägiger Dauer mit der Hälfte der von Alefeld angegebenen Menge Aluminiumfeilspäne aus (100 g anstatt 200 g für je 50 g Lävulinsäure).

130 bis 135°. Dieses Verfahren hat sich als das günstigste erwiesen. Höhere Temperaturen oder längeres Erhitzen verschlechtern die Ausbeute infolge von Verschmierung des entstandenen Öls mit der gebildeten Phosphorsäure. Auch hat das Verdünnen des Laktons mit einem indifferenten Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Xylol) keinen Zweck, nur kann man dann die ganze Menge Phosphorpentasulfid auf einmal zugeben, was sonst wegen der allzu heftigen Reaktion von Schaden ist. Eine geringe Erhöhung der angewandten Menge Phosphorpentasulfid bedingt keine besseren Ausbeuten, eine zu große hat Verharzen der ganzen Masse zur Folge.

Mehrere solche Schwefelungsansätze, die man bequem gleichzeitig vornehmen kann, werden sofort in einem geräumigen Rundkolben vereint, wobei man darauf achtet, daß die Phosphorsäureschmiere in den Kölbchen bleibt — man spült zweckmäßig das zurückbleibende Öl mit wenig heißem Wasser nach. Nun unterwirft man die vereinigte Reaktionsmasse der Wasserdampfdestillation, die man am besten recht langsam leitet. Dabei geht ein orangefarbenes Öl von unangenehmem Geruch über. Im Kolben hinterbleibt eine dunkle schmierige Masse, die nach dem Erkalten gummiartig an der Wandung haftet. Mit Äther ist ihr nichts Brauchbares zu entziehen. Das destillierte Öl wird durch mehrmaliges Ausäthern vom Wasser leicht getrennt. Den Auszug trocknet man mit wasserfreiem Natriumsulfat, dampft den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Vakuumdestillation. Er geht bei einem Druck von 15 mm kontinuierlich und restlos bei 95 bis 120° über und besteht aus einem Gemisch von einfach und zweifach geschwefeltem γ-Valerolakton, in

dem das letztere überwiegt, wie die Analysen folgender herausgefangener Hauptfraktionen zeigen:

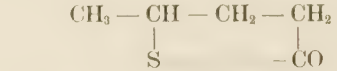
S.-P. 108 bis 113°: 35,08% S.

S.-P. 118 bis 120°: 48% S.

Berechnet für das Monoschwefellakton: 27,61, für das Dischwefellakton: 48,51.

Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 4 g aus je 10 g Sauerstofflakton. Günstigstenfalls wurden einmal 6 g erhalten.

1. Monothio-γ-Valerolakton.



Um aus dem so gewonnenen Schwefellaktongemisch das reine Lakton der γ-Merkaptovaleriansäure zu gewinnen, wird zunächst die Fraktion herausdestilliert, die bei 15 mm bis 118° übergeht. 8 g dieses Öls werden dann mit etwa 30 ccm 33-prozentiger Kalilauge versetzt und ein bis zwei Stunden am Rückflußkühler aufgekocht. Dabei tritt größtenteils Lösung ein; ein kleiner Teil des Öls bleibt ungelöst und färbt sich intensiv rot. Er besteht aus dem später zu beschreibenden Kondensationsprodukt des Dithio-γ-Valerolaktons, dem Trithio-di-γ-Valerolakton. Man entfernt ihn nach dem Erkalten der alkalischen Lösung durch Ausäthern. Diese Lösung enthält das Salz der γ-Merkaptovaleriansäure, entstanden durch Aufspaltung des Monothiovalerolaktons, das zum Teil in dem Schwefellaktongemisch schon enthalten ist, zum Teil aber auch erst entsteht, indem in dem

starken Alkali der Karbonylschwefel des Dithiovalerolaktons sich wieder gegen Sauerstoff austauscht. Da sich die stark alkalische, heiße Lösung leicht zum Salz der zugehörigen Disulfidsäure oxydiert, versetzt man zweckmäßig die ausgeätherte Lösung mit 5 bis 6 g Natriumsulfid und kocht zur Reduktion nochmals eine halbe Stunde auf. Hierauf säuert man mit verdünnter Salzsäure stark an, wobei zunächst die γ-Merkaptovaleriansäure frei wird, die sich jedoch in der sauren Lösung rasch durch Wasserabspaltung und Ringschluß in ihr stabileres Lakton umwandelt, ähnlich wie es bei der entsprechenden Oxysäure, wenn auch weniger leicht, der Fall ist. Dieses Monothio-γ-Valerolakton scheidet sich ölig ab; es ist etwas verunreinigt durch Spuren des bereits erwähnten roten Kondensationsproduktes, die sich in dem starken Alkali aufgespalten hatten, und durch nicht reduzierte Disulfidsäure. Um es von letzterer zu befreien, schüttelt man einige Zeit mit Sodalösung durch; dann nimmt man es mit Äther auf und destilliert, nachdem man den Auszug mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und den Äther abgedampft hat, im Vakuum, S.-P. $_{20\ mm}$ 94—95°.

0,1448 g Substanz gaben 0,2728 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.

0,1002 g Substanz gaben 0,2002 g $BaSO_4$.

Berechnet für C_5H_8OS: Mgw: 116,134	Gefunden:
C 51,66	51,34
H 6,94	7,05
S 27,61	27,43

Die Ausbeute beträgt 5 g.

Das Thio-γ-Valerolakton ist farblos, in der Verdünnung von fast angenehmem, aromatischem Geruch. In Wasser, sowie kalten wäßrigen Alkalien ist es schwer löslich, beim Kochen mit Alkali tritt dagegen Aufspaltung zur Merkaptansäure ein. Die Dichtebestimmung ergab $D_{12^0} = 1{,}098$.

Versuche, das Monothiovalerolakton zu einem Dithiodivalerolakton zu kondensieren, so wie Fittig das entsprechende Sauerstofflakton kondensierte[1]), schlugen fehl: 10-prozentiges Natriummethylat übt selbst bei längerer Einwirkung in der Wärme keine Wirkung aus, und wenn man nach dem Vorgang von Fittig 12 Stunden mit 10-prozentigem Natriumäthylat kocht, tritt neben der Aufspaltung des Laktons größtenteils Verharzung ein; etwas Schwefellakton wird nach dem Ansäuern unverändert wiedergewonnen.

Zur Charakterisierung der sehr labilen freien γ-Merkaptovaleriansäure wurde ihr Methyläther hergestellt.

2. γ-Methylmerkaptovaleriansäure.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle S - CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - CH_2 - COOH$$

5 g γ-Thiovalerolakton werden mit 15 bis 16 g einer 33-prozentigen Kalilauge versetzt und so lange aufgekocht, bis Lösung eingetreten ist. Ein längeres Kochen ist zu vermeiden wegen der Gefahr der Oxydation zum Disulfid, die man vermindern kann durch einen geringen Zusatz von Natriumsulfid. Nach

1) A. 256, 126.

dem Erkalten setzt man nach und nach unter Schütteln und Kühlen 6 bis 7 g Dimethylsulfat zu und läßt über Nacht stehen. Es ist zu beachten, daß die Lösung schwach alkalisch bleibt. Nun wird stark angesäuert und das sich ausscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen des Auszugs mit wasserfreiem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wird der entstandene Methylschwefeläther der Vakuumdestillation unterworfen, S.-P. $_{20\ mm}$ 146—147°, S.-P. $_{30\ mm}$ 156°.

0,1176 g Substanz gaben 0,1874 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2S$:	Gefunden:
Mgw: 148,166	
S 21,65	21,88

Die Ausbeute beträgt 2,5 bis 3 g.

Die γ-Methylmerkaptovaleriansäure ist ein farbloses Öl, das in Wasser schwer, in kalten Alkalien leicht löslich ist. Sie besitzt einen spezifischen, etwas unangenehmen Geruch.

3. Sulfoxyd der γ-Methylmerkaptovaleriansäure.

$$CH_3 - CH(SO) - CH_2 - CH_2 - COOH$$

2 g Methylmerkaptovaleriansäure werden in 4 bis 5 ccm Eisessig gelöst und allmählich unter guter Kühlung 1,7 g 30-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Nach mehrtägigem Stehen wird mit wenig Wasser verdünnt und mit Braunstein das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zerstört. Nun entfernt man durch Eindampfen auf dem

Wasserbad oder durch längeres Stehen im basischen Exsikkator die Essigsäure. Es hinterbleibt ein heller, sehr zähflüssiger Syrup; der in Äther kaum löslich ist, wohl aber in Sodalösung, also Säurecharakter besitzt. Aus Bromwasserstoff in Eisessiglösung entbindet er Brom, was dafür spricht, daß tatsächlich ein Sulfoxyd vorliegt. Alle Versuche, die Masse fest zu erhalten, schlugen fehl. Auch die Vakuumdestillation zwecks Reinigung versagte: Unter Schwarzfärbung tritt Zersetzung ein; etwas Zersetzungsprodukt destilliert als gelbes Öl über (13,22% S). Eine einfache Reinigung des Sulfoxyds nach den gebräuchlichen Methoden ist somit nicht möglich. Es wurde darum in rohem Zustande analysiert:

0,1066 g Substanz gaben 0,1348 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{12}O_3S$:	Gefunden:
Mgw: 164,166	
S 19,53	17,36

Berechnet für $C_6H_{12}O_3S + H_2O$:

Mgw: 182,182

S 17,60

Verhalten des Sulfoxyds der γ-Methylmerkaptovaleriansäure gegen Mineralsäuren.

Würde das Sulfoxyd der γ-Methylmerkaptovaleriansäure gegen Mineralsäuren ein ähnliches Verhalten zeigen wie die Sulfoxyde der α-Merkaptansäuren, so müßte als Zersetzungsprodukt Lävulinsäure entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, das Sulfoxyd scheint vielmehr unverändert zu bleiben:

Das oben beschriebene rohe Sulfoxyd wird mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler aufgekocht; dabei tritt Lösung ein. Nach dem Erkalten wird mehrmals ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt jedoch kein Rückstand. Es ist somit keine ätherlösliche Lävulinsäure entstanden. Das unveränderte Sulfoxyd ist in Äther schwer löslich.

4. Einwirkung von Jodmethyl auf γ-Methylmerkaptovaleriansäure.

Im Gegensatz zu den Methylmerkaptansäuren der α-Reihe, die Methylthioglykolsäure ausgenommen, vermag die γ-Methylmerkaptovaleriansäure bereits in der Kälte Jodmethyl zu addieren unter Bildung eines Sulfoniumjodids. Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß sich hier dieses Additionsprodukt selbst isolieren läßt. In der Wärme spaltet es sich mit überschüssigem Jodmethyl in analoger Weise wie die Sulfoniumjodide der α- und β-Methylmerkaptansäuren in eine ungesättigte Säure (Äthylidenpropionsäure) und Trimethylsulfoniumjodid.

a) Einwirkung von Jodmethyl auf γ-Methylmerkaptovaleriansäure in der Kälte.

Bildung eines Sulfoniumjodids.

$$CH_3 - \underset{\displaystyle JS(CH_3)_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - COOH$$

0,5 g γ-Methylmerkaptovaleriansäure werden in überschüssigem Jodmethyl (2 g) gelöst und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon

bald bildet sich an der Oberfläche der Lösung ein an der Wandung sitzender Ölring. Die ausgeschiedene Masse vermehrt sich im Laufe der Zeit und erstarrt schließlich kristallin. Man saugt von der Jodmethyllösung ab, spült mit absolutem Alkohol nach und kristallisiert den Rückstand aus solchem um. Dabei muß man die Vorsicht beobachten, daß man die heiße alkoholische Lösung im Exsikkator erkalten läßt, da geringe Mengen Feuchtigkeit das Auskristallisieren verhindern. Die fein kristalline Masse ist anfangs rein weiß, wird jedoch am Licht infolge von Jodabscheidung gelblich. Sie schmilzt bei 93° unter Zersetzung.

0,1256 g Substanz gaben 0,1011 g AgJ und 0,1034 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_{15}O_2SJ$: Mgw: 290,21	Gefunden:
J 43,75	43,51
S 11,05	11,30

Der Körper besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Sulfoniumsalze: Er ist in Äther nahezu unlöslich, in absolutem Alkohol etwas leichter, in Wasser aber sehr leicht löslich.

b) Einwirkung von Jodmethyl auf γ-Methylmerkaptovaleriansäure in der Wärme.

Bildung von Äthylidenpropionsäure.

Diese Untersuchungen ließen sich nur mit einer größeren Menge des schwer zugänglichen Materials erfolgreich durchführen. 7 g γ-Methylmerkaptovalerian-

säure werden mit 20 g Jodmethyl in einem Bombenrohr eingeschlossen und 6 bis 8 Stunden im Wasserbad erwärmt. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Kristallmasse stellt ein um 160° sehr unscharf schmelzendes Gemisch dar von dem oben beschriebenen Sulfoniumjodid der γ-Methylmerkaptovaleriansäure und von dessen Spaltprodukt, dem Trimethylsulfoniumjodid. Beide Körper lassen sich durch Behandlung mit Alkohol (96-prozent.) trennen, in dem der erstere löslich, der letztere unlöslich ist. Zur vollständigen Aufspaltung des Sulfoniumjodids wird dieses Gemisch, nachdem man die Jodmethyllösung scharf abgesaugt hat, nochmals mit Jodmethyl eingeschlossen und erwärmt. Ebenso verfährt man mit der Lösung. Es zeigt sich, daß die letztere bereits beim ersten Ansatz erschöpfend methyliert wurde: es scheidet sich nichts Festes mehr ab. Das Gemisch von Sulfoniumjodid und Trimethylsulfoniumjodid wird durch die weitere Einwirkung des Jodmethyls vollkommen in Trimethylsulfoniumjodid übergeführt: das abgesaugte und mit absolutem Alkohol ausgewaschene, kristalline Reaktionsprodukt verflüchtigt sich restlos bei 215°, ohne zu schmelzen.

Das bei dieser erschöpfenden Methylierung resultierende ölige Produkt reinigt man von dem ausgeschiedenen Jod durch Schütteln mit starker, wäßriger schwefliger Säure. Ist die Farbe verschwunden, so äthert man mehrmals aus, trocknet diesen Auszug gut mit wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert nach dem Abdampfen des Äthers bei gewöhnlichem Druck. Zunächst gehen tiefsiedende, esterartige Produkte über, der Hauptteil aber siedet scharf bei 194°. Diese Fraktion stellt die bei der Spaltung des Sulfoniumjodids entstandene ungesättigte Säure dar, dem

Siedepunkt nach die Äthylidenpropionsäure (S.-P. 193—94°). Zur weiteren Charakterisierung versuchte ich, ein Dibromid der erhaltenen Verbindung herzustellen. Dabei verfuhr ich nach den Angaben Fittigs zur Darstellung des Dibromids der Äthylidenpropionsäure[1]: 0,5 g der ungesättigten Säure werden in 0,5 ccm Schwefelkohlenstoff[2]) gelöst, dann läßt man eine Lösung von 0,8 g Brom in 8 ccm Schwefelkohlenstoff langsam, unter Feuchtigkeitsabschluß und Kühlung im diffusen Tageslicht zufließen, wobei die Bromfarbe anfangs verschwindet, dann aber bleibt. Nach mehrtägigem Stehen wird der Schwefelkohlenstoff im trockenen Luftstrom abgedunstet und der rotgelbe, ölige Rückstand im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Es gelang mir jedoch nicht, dieses Öl fest zu bekommen, trotzdem ich es mit reinem, kristallisiertem Dibromid der Äthylidenpropionsäure, das mir Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Zincke[3]) in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, animpfte. Trotz der Übereinstimmung im Siedepunkt ist darum der sichere Beweis dafür, daß die Äthylidenpropionsäure vorliegt, nicht geführt. Es sei bemerkt, daß auch Fittig sich anfangs vergeblich bemühte, das Dibromid der Äthylidenpropionsäure kristallin zu erhalten[4]). Die Analyse des öligen Bromierungsproduktes ergab folgende Werte:

0,1348 g Substanz gaben 0,1972 g AgBr.

Berechnet für $C_5H_8O_2Br_2$:	Gefunden:
Mgw: 260,00	
Br 61,54	62,25

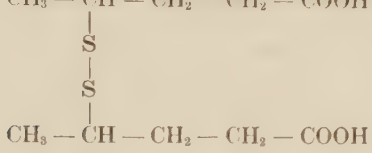
1) A. 283, 97.

2) Ich destillierte diesen frisch über etwas Brom.

3) cf. die Arbeiten von Zincke und Küster, B. 22, 495 (1889); 26, 2115 (1893); 27, 3364 (1894).

4) A. 255, 31.

5. γ-Dithio-Divaleriansäure.



Diese Disulfidsäure gewinnt man als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Gemisches von einfach und zweifach geschwefeltem Valerolakton auf Monothiovalerolakton:

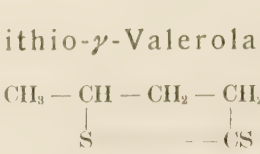
Wird nämlich dieses Gemisch nach dem Verkochen mit Alkali und Entfernen des ölig abgeschiedenen Trithiodivalerolaktons nicht, wie oben beschrieben, mit Natriumsulfid reduziert, so erhält man nach dem Ansäuern ein Öl, das, mit Äther extrahiert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, nach dem Abdestillieren des Äthers bei einem Druck von 15 mm zwischen 95 und 140° übergeht. Es besteht aus einem Gemisch von Thiovalerolakton und durch Oxydation der alkalischen Lösung entstandene Dithiodivaleriansäure. Zur Trennung der Komponenten schüttelt man mit Sodalösung längere Zeit gut durch, wobei die Disulfidsäure in Lösung geht, während das Schwefellakton ungelöst bleibt. Es wird durch Ausäthern entfernt. Die alkalische Lösung säuert man an und nimmt die dabei ausfallende ölige Disulfidsäure mit Äther auf. Der Auszug wird getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert, S.-P. $_{15\ mm}$ 137—38°.

0,1642 g Substanz gaben 0,2902 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4S_2$:	Gefunden:
Mgw: 266,284	
S 24,09	24,27

Die γ-Dithiodivaleriansäure ist ein wasserhelles Öl, das in Wasser schwer löslich ist. Einmal erhielt ich sie fest.

6. Dithio-γ-Valerolakton.



Dieser Körper entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Schwefelung des Valerolaktons mit Phosphorpentasulfid in der Hauptmenge. Die zwischen 118 und 120° bei 15 mm Druck übergehende Fraktion des gebildeten Öls stellt ihn in ziemlich reiner Form dar. Destilliert man zur Reinigung nochmals, so siedet er bei 120°.

0,1381 g Substanz gaben 0,2320 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

0,1442 g Substanz gaben 0,5073 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_8S_2$: Mgw: 132,204	Gefunden:
C 45,40	45,82
H 6,10	6,43
S 48,51	48,30

Die Dichtebestimmung ergab $D_{12^0} = 1{,}153$.

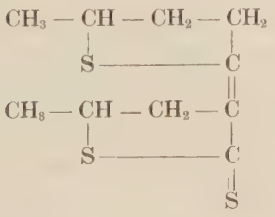
Das Dithio-γ-Valerolakton stellt ein dickflüssiges, orangefarbenes Öl dar, von unangenehmem, spezifischem Geruch. In Wasser und kalten wäßrigen Alkalien ist es unlöslich. Beim Kochen mit Alkali geht es jedoch größtenteils in Lösung. Nur ein geringer Teil kondensiert sich hierbei zu dem bereits erwähnten, später zu beschreibenden roten Trithiodivalerolakton, das unlöslich bleibt. Hand in Hand

mit dieser Auflösung geht der Ersatz des Karbonylschwefels durch Sauerstoff: Beim Ansäuern entweicht Schwefelwasserstoff und Monothio-γ-Valerolakton scheidet sich ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Dithiolakton mit hellgelber Farbe. Mit Quecksilberchlorid bildet es im Gegensatz zum einfachen Schwefellakton ein gelbes Doppelsalz, das unter Abscheidung von Quecksilbersulfid, vor allem in feuchtem Zustand, bald schwarz wird. Dieser Umstand bietet ein weiteres Mittel zur Gewinnung des einfach geschwefelten Laktons aus dem zweifachen und somit aus dem Gemisch, indem man das bewußte Doppelsalz herstellt, mit Wasser längere Zeit verkocht und das unter Abscheidung von Quecksilbersulfid entstandene schwefelärmere Lakton mit Wasserdämpfen übertreibt. Doch ist das oben eingeschlagene Verfahren zuverlässiger.

Kondensationsversuche mit Dithio-γ-Valerolakton.

Das Dithio-γ-Valerolakton ist einiger interessanter Kondensationen fähig mit Körpern, die eine reaktionsfähige CH_2-Gruppe besitzen. Dabei tritt Schwefelwasserstoff aus. Zunächst kondensiert es sich mit sich selbst unter Bildung von:

7. Trithio-di-γ-Valerolakton.



0,5 g Dithio-γ-Valerolakton werden in 2 g 10-prozentigem Natriummethylat gelöst. Zunächst tritt nach einiger Zeit intensive Rotfärbung der Lösung ein; dann scheidet sich ein rotes Öl ab, das beim Umschütteln fest wird; schließlich, nach 3—4 Stunden, ist die ganze Masse kristallin erstarrt. Man verdünnt nun mit Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Benzin um — schöne, lange Prismen von prächtig roter Farbe, Sm.-P. 77°.

0,1455 g Substanz gaben 0,2806 g CO_2 und 0,0776 g H_2O.

0,0990 g Substanz gaben 0,3042 g $BoSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{14}S_3$: Mgw: 230,322	Gefunden:
C 52,10	52,60
H 6,13	5,97
S 41,78	42,19

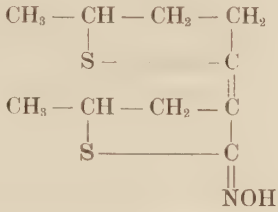
Die Ausbeute ist fast übereinstimmend mit der theoretischen.

Wie bereits erwähnt, erhält man dieses Kondensationsprodukt auch beim Verkochen von Dithiovalerolakton mit starkem Alkali, doch nur in geringer Ausbeute, da der Hauptteil aufgespalten wird zum Salz der γ-Merkaptovaleriansäure.

Das Trithio-di-γ-Valerolakton ist leicht löslich in Benzol mit weinroter Farbe, weniger leicht in Eisessig, Alkohol und Äther, mäßig in Benzin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelb mit einem Stich ins Grüne. Gegen starkes wäßriges Alkali ist es ziemlich beständig, selbst bei längerem Verkochen tritt nur in geringem Maße Aufspaltung ein zur entsprechenden Merkaptansäure, aus deren alkalischer Lösung es beim Ansäuern wieder ausfällt.

Setzt man zu seiner roten alkoholischen Lösung starke Lauge, so geht die Farbe in Hellgelb über. Auf Säurezusatz fällt es unverändert wieder aus. Mit Quecksilberchlorid bildet das Trithiodivalerolakton in alkoholischer Lösung ein gelbes Doppelsalz.

8. Oxim des Trithio-di-γ-Valerolaktons.



Bei der Herstellung dieses Derivats des Trithiodivalerolaktons verfuhr ich analog der Weigertschen Vorschrift zur Bildung des Oxims des Trithiodibutyrolaktons[1]).

3,5 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und hierauf eine Auflösung von 1 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol zugegeben zur Abstumpfung der Salzsäure. Vom ausgeschiedenen Kochsalz filtriert man ab und setzt 2 g des obigen roten Kondensationsproduktes hinzu. Die Lösung ist schwach sauer. Nun wird auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 2 bis 3 Stunden aufgekocht, wobei unter Schwefelwasserstoffentwicklung allmählich die intensiv rote Farbe in Orange umschlägt. Nach Beendigung des Prozesses dunstet man den Methylalkohol möglichst ab, wobei sich gelbbraun gefärbte

1) B. 34, 3386 (01).

Kristallmassen an der Gefäßwandung absetzen. Diese werden mit Wasser gut ausgewaschen zur Entfernung der anorganischen Beimengungen. Den Rückstand dirregiert man mehrmals mit kaltem Methylalkohol. Es hinterbleibt eine dunkelbraune, klebrige Masse. Die gelbbraun gefärbten methylalkoholischen Auszüge vereinigt man, engt durch Abdunsten ein und fügt vorsichtig unter Umrühren Wasser hinzu bis zur beginnenden Trübung. Nach einiger Zeit hat sich das gebildete Oxim neben geringen Verunreinigungen, die am Boden eine feste Kruste bilden, in feinen, federartigen, ockerfarbenen Kriställchen abgeschieden. Sie werden abgesaugt und durch nochmaliges Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Wasser rein erhalten, Sm.-P. 189—90°. Beim Schmelzen tritt Braunfärbung ein.

0,1678 g Substanz gaben 9,3 ccm N (t = 18°, p = 756 mm).

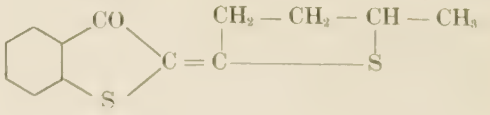
Berechnet für $C_{10}H_{15}OS_2N$:	Gefunden:
Mgw: 229,27	
N 6,11	6,38

Die Ausbeute ist wegen der auftretenden Verharzung sehr gering.

Das in reinem Zustand vollkommen weiße Oxim des Trithio-di-γ-Valerolaktons ist in Alkohol löslich; sehr schwer löst es sich in Wasser. In Säuren ist es unlöslich.

8. Kondensation von Dithio-γ-Valerolakton mit Oxythionaphten.

Verbindung:



0,25 g Dithiovalerolakton werden mit 0,3 g Oxythionaphten (frisch hergestellt durch Wasserdampfdestillation der stark angesäuerten alkalischen Schmelze) versetzt und 2 ccm 10-prozentiges Natriummethylat zugefügt, in dem sich das Oxythionaphten löst. Beim Stehen über Nacht scheiden sich schöne Kristalle aus der orangefarbigen Lösung ab, die abgesaugt und mit Methylalkohol ausgewaschen werden. Neben den größeren Kristallen des eigentlichen Kondensationsproduktes finden sich kleine Nädelchen des Trithiodivalerolaktons, die jedoch nicht stören. Aus der Mutterlauge fallen beim längeren Stehen noch weitere Kristallmassen aus, die in gleicher Weise verarbeitet werden. Das entstandene Kondensationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in großen, goldglänzenden Blättchen, Sm.-P. 143—44°.

0,0988 g Substanz gaben 0,1862 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{12}OS_2$: Mgw: 248,236	Gefunden:
S 25,84	25,88

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Die Verbindung $C_{13}H_{12}OS_2$ löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter, etwas gelbstichiger Farbe. Von Alkalien wird sie in der Kälte nicht angegriffen, verkocht man sie jedoch längere Zeit mit 33-prozentiger Kalilauge, so verharzt sie, nachdem sie zunächst ölig geworden ist.

Weniger günstig verläuft die in gleicher Weise ausgeführte Kondensation des Dithio-γ-Valerolaktons mit Cumaranon. Nach dem Ansäuern der alkalischen Natriummethylatlösung erhält man ein rotbraun gefärbtes Öl, das allmählich verharzt. Jedenfalls entsteht wohl das zu erwartende Konden-

sationsprodukt, es ist aber stark verunreinigt durch Produkte der Einwirkung von Natriummethylat auf das Cumaranon, Trithiodivalerolakton entsteht dabei nicht.

9. Reduktionsversuche mit Dithio-γ-Valerolakton.

Bei der Reduktion von Dithiovalerolakton ist unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die Bildung von Methyltetrahydrothiophen zu erwarten.

Einige Reduktionsversuche in Ätherlösung mit Zinkgranalien und Salzsäure führten zu einem fast farblosen Öl von äußerst penetrantem Geruch, das sowohl in Säuren wie in Alkalien unlöslich ist; jedoch besitzt es keinen einheitlichen Siedepunkt und enthält noch zu viel Schwefel (42,82% anstatt 31,37%).

Da nach dieser Methode die Reduktion also keine vollständige ist, reduzierte ich in der Folge mit Zinn und konzentrierter Salzsäure eine halbe bis eine Stunde auf dem kochenden Wasserbad am Rückflußkühler. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff. Nach beendeter Reduktion wird das entstandene Produkt mit Wasserdampf abgetrieben, mit Äther aufgenommen, der Auszug getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Auch jetzt ist keine einheitliche Fraktion zu erhalten: S.-P. $_{15\ mm}$ 90—150°, doch ist die Reduktion eine vollkommene, wie die Analysen der Fraktionen von 90 bis 100°

und von 100 bis 140° zeigen: 28,00 und 30,12% S (berechnet für Methyltetrahydrothiophen 31,37%). Die tiefer siedende Fraktion ist farblos, die höher siedende schwach gelb. Der Geruch ist nicht so durchdringend wie der des unvollkommen reduzierten Produktes. Die Ausbeute ist sehr gering. Mit Quecksilberchlorid gibt das entstandene Öl ein Doppelsalz, das in viel Alkohol löslich ist.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Kgl. Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Geh. Reg.-Rat
Professor Dr. Th. Zincke

und

Herrn Professor Dr. K. Fries

unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen ehrerbietigsten Dank für die wissenschaftliche Förderung, die sie mir zuteil werden ließen, auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Friedrich Hermann Mengel, wurde am 19. Januar 1890 zu Frankfurt a. M. als Sohn des Kgl. Polizeiwachtmeisters Chr. Mengel geboren. Von meinem sechsten Lebensjahre ab besuchte ich in meiner Vaterstadt drei Jahre die Bethmann-Mittelschule, dann sechs Jahre die Adlerflycht-Realschule und schließlich drei Jahre die Klinger-Oberrealschule, die ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich wandte mich alsdann dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaften (Physik und Chemie) zu. Im Sommersemester 1908 und im Wintersemester 1908/09 war ich an der Universität Marburg immatrikuliert. In der Folge besuchte ich je ein Semester lang die Universitäten München, Berlin und Zürich. Im Wintersemester 1910/11 kehrte ich nach Marburg zurück. Dort bestand ich zunächst das chemische Verbandsexamen und beschäftigte mich dann bis zum Ende des Wintersemesters 1912/13 mit der vorliegenden Arbeit. Das Examen rigorosum bestand ich am 7. Mai 1913. Seit dem 15. April 1913 bin ich im chemischen Institut der Universität Marburg Assistent des Herrn Reg.-Rates Professor Dr. A. Reißert.